



CS 511645

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 3 1 4 4  
Application Number:

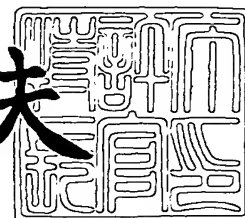
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 3 1 4 4 ]

出      願      人                      チ ッ ソ 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 770140

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/38

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 山廣 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 及川 尚夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 田中 雅美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000002071  
**【氏名又は名称】** チッソ株式会社  
**【代表者】** 後藤 舜吉  
**【電話番号】** 03-3534-9826

**【先の出願に基づく優先権主張】**

**【出願番号】** 特願2002-270430  
**【出願日】** 平成14年 9月17日

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 012276  
**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1

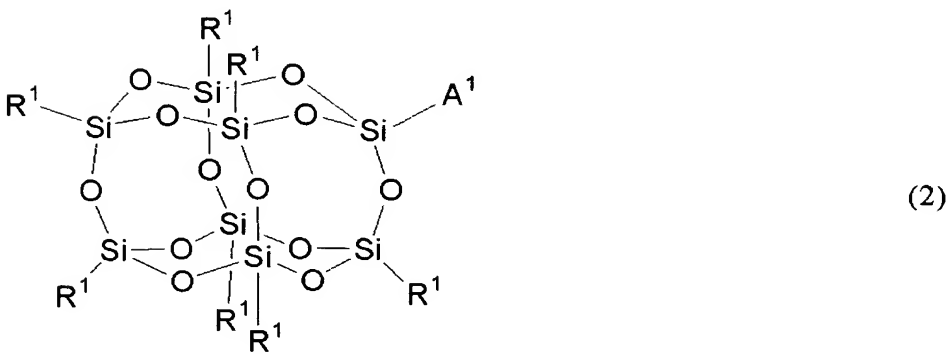
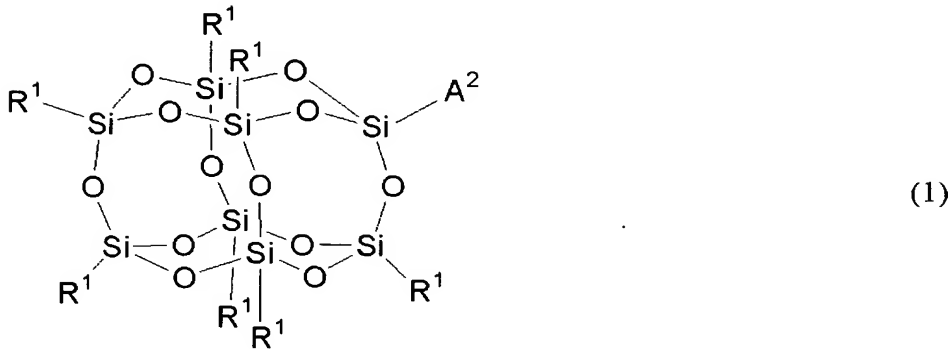
**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素化合物の製造方法及びケイ素化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (2) で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式 (1) で示されるケイ素化合物の製造方法。



式 (1) において、7 個の  $R^1$  は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^2$  は末端に水酸基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。式 (2) において  $R^1$  は式 (1) の  $R^1$  と同一であり、 $A^1$  はアシルオキシ基を有する有機基であ

る。

【請求項 2】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、水素、炭素数 1 ~ 45 のアルキル、置換または非置換のアリール、及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、この炭素数 1 ~ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

【請求項 3】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、水素及び炭素数 1 ~ 30 のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1 ~ 30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、シクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 4】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、炭素数 1 ~ 20 のアルケニル、及び炭素数 1 ~ 20 のアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1 ~ 20 のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数 1 ~ 20 のアルキルにおいて、任意の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項 5】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、ナフチル及び任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、この炭素数 1 ~ 10 のアルキルにおいて、任意の水素は、フッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアル

キレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項 6】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、この炭素数 1 ~ 12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ~ 12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

【請求項 7】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、炭素数 1 ~ 8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1 ~ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、エチニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ~ 8 であり、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてよい。

【請求項 8】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、炭素数 1 ~ 8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1 ~ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルア

ルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてよい。

【請求項 9】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、炭素数 1～8 のアルキルから選択される同一の基である、請求項 1 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項 10】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、フェニル、ナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項 1 に記載の製造方法。

ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  で置き換えられてよい。

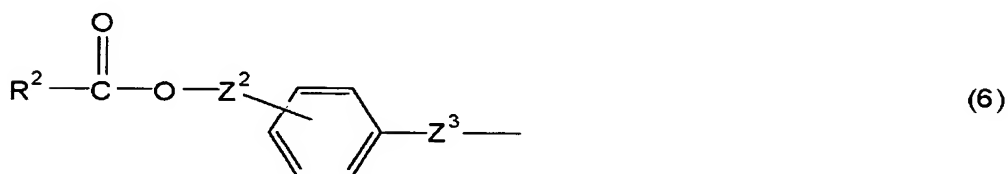
【請求項 11】 式 (1) 中の  $A^2$  が式 (3) で示される基であり、式 (2) 中の  $A^1$  が式 (4) で示される基である、請求項 1 記載の製造方法。



式 (3) において、 $Z^1$  は炭素数 1～22 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  で置き換えられてもよい。式 (4) において、 $R^2$  は炭素数 1～17 のアルキル、炭素数 2～3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル及

び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^1$ は式(3)の $Z^1$ と同一である。このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項12】 式(1)中の $A^2$ が式(5)で示される基であり、式(2)中の $A^1$ が式(6)で示される基である、請求項1記載の製造方法。



式(5)において、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。

式(6)において、 $\text{R}^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は式(5)中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

【請求項13】 式(3)中の $Z^1$ が炭素数1～22のアルキレンであり、式(4)中の $\text{R}^2$ が炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される基である請求項1記載の製造方法。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン及びアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

【請求項14】 式(3)中の $Z^1$ が炭素数1～6の直鎖のアルキレンであり、式(4)中の $\text{R}^2$ がメチルである請求項1記載の製造方法。



ここに、このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 15】 式 (5) において、 $Z^2$  が単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 $Z^3$  が炭素数 1～22 のアルキレンであり、式 (6) 中の  $R^2$  が、炭素数 1～17 のアルキル及び炭素数 2～3 のアルケニルからなる群から選択される基である請求項 12 記載の製造方法。

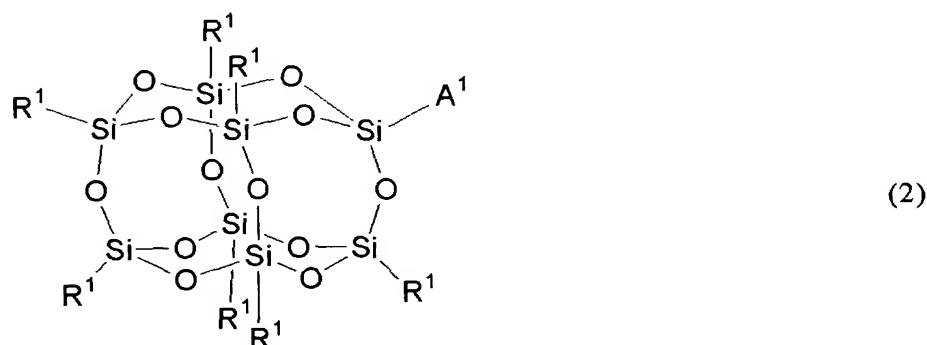
ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン、アルキル及びアルケニルにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への  $Z^3$  の結合位置は、任意の位置である。

【請求項 16】 式 (5) において、 $Z^2$  が単結合または $-CH_2-$ であり、 $Z^3$  が $-C_2H_4-$ であり、式 (6) 中の  $R^2$  がメチルである請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 17】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 18】 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 19】 式 (2) で示されるケイ素化合物。



式 (2) において、7 個の  $R^1$  は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立し

て選択される基であり、 $A^1$  はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリアルアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

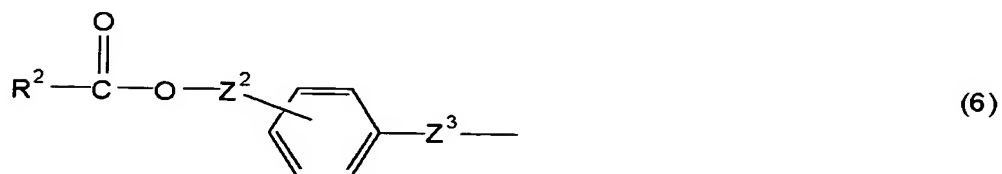
【請求項 20】 式 (2) 中の  $A^1$  が、式 (4) で示される基である、請求項 19 記載のケイ素化合物。



式 (4) において、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 17 のアルキル、炭素数 2 ~ 3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^1$  は炭素数 1 ~ 22 のアルキレンまたは炭素数 3 ~ 8 のアルケニレンである。

ここに、このアルキルは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  で置き換えられてもよい。

【請求項 21】 式 (2) 中の  $A^1$  が、式 (6) で示される基である、請求項 19 記載のケイ素化合物。

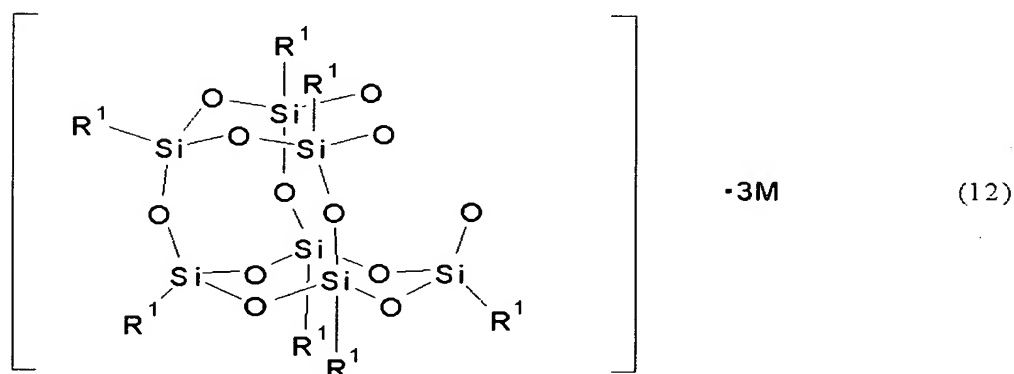
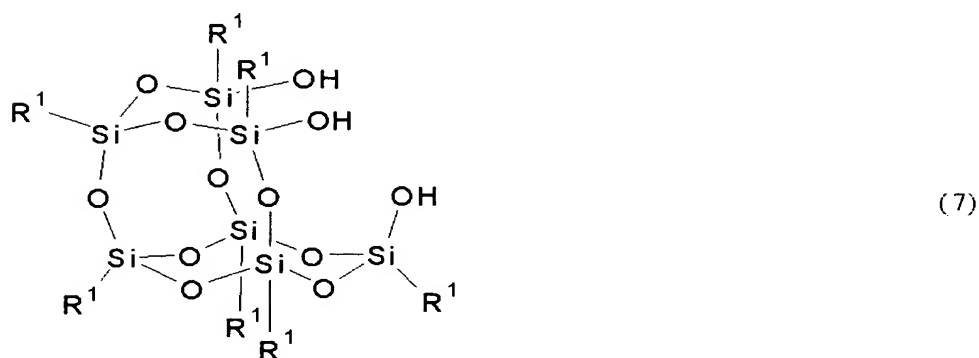


式 (6) において、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 17 のアルキル、炭素数 2 ~ 3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^2$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

Z<sup>3</sup>は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。

ここに、このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環へのZ<sup>2</sup>の結合位置は、任意の位置である。

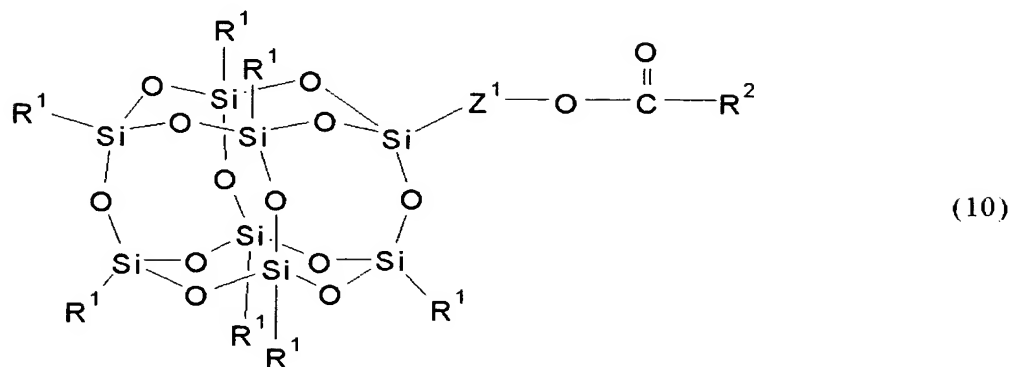
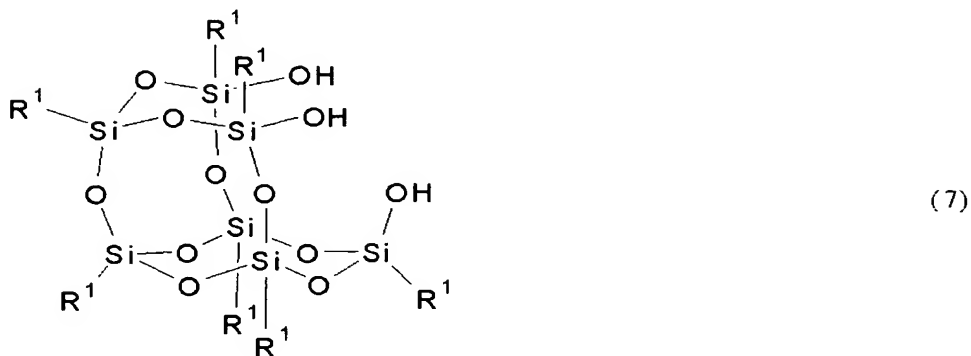
【請求項22】 式(2)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物または式(12)で示される化合物にアシルオキシ基を有するトリクロロシラン化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項1記載の製造方法。



式(7)及び式(12)において、R<sup>1</sup>は式(1)中のR<sup>1</sup>と同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。

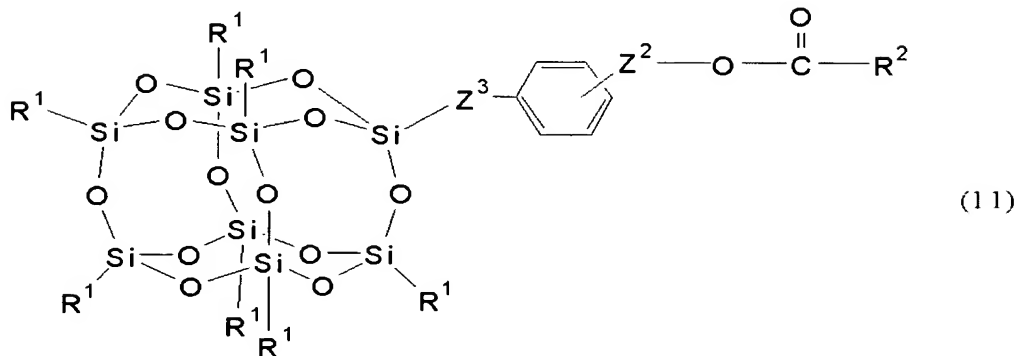
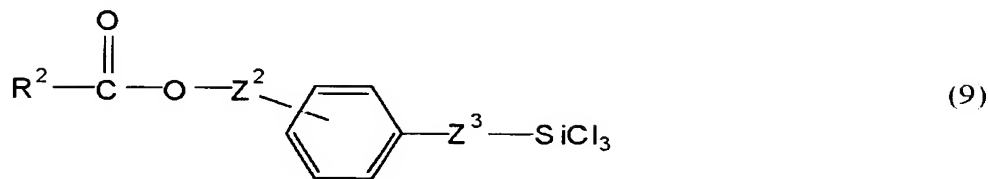
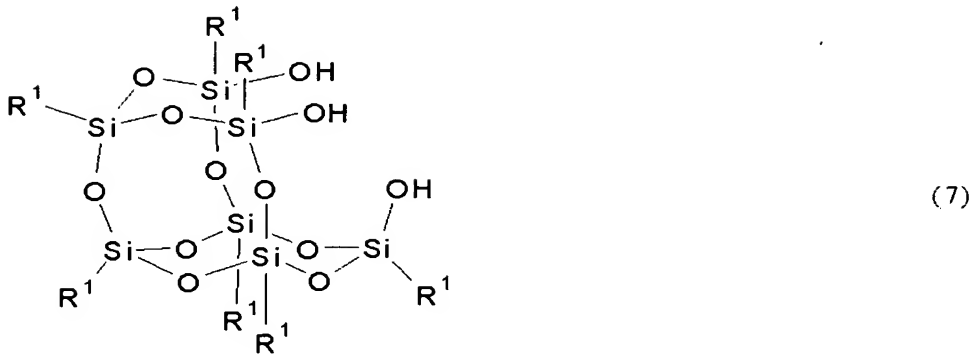
【請求項23】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする

、請求項 11 記載の製造方法。



式 (7) 中の  $R^1$  は請求項 1 に記載の式 (1) 中の  $R^1$  と同一である。式 (8) 中の  $R^2$  及び  $Z^1$  は、請求項 11 に記載の式 (4) におけるこれらの記号と同一である。式 (10) 中の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $Z^1$  は式 (7) 及び式 (8) 中のこれらの記号と同一である。

【請求項 24】 式 (11) で示されるケイ素化合物が、式 (7) で示される化合物に式 (9) で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項 12 記載の製造方法。

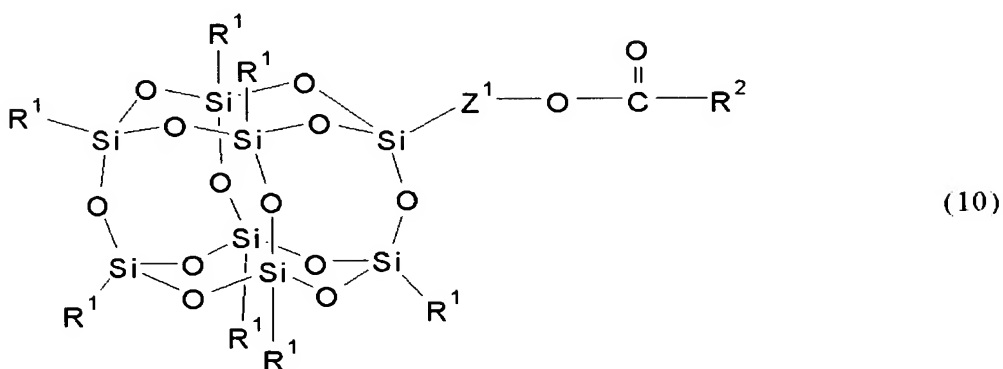
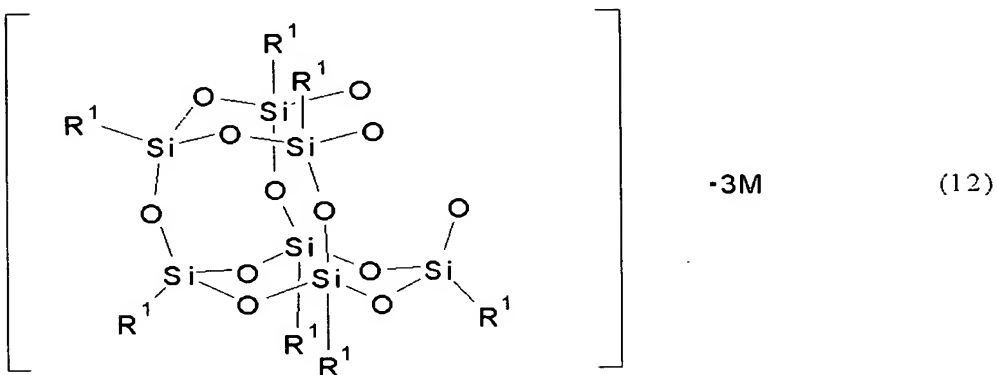


式(7)中の $R^1$ は請求項1に記載の式(1)中の $R^1$ と同一である。式(9)中の $R^2$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【請求項25】 式(7)における7個の $R^1$ のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、請求項23または24記載の製造方法。

【請求項26】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次

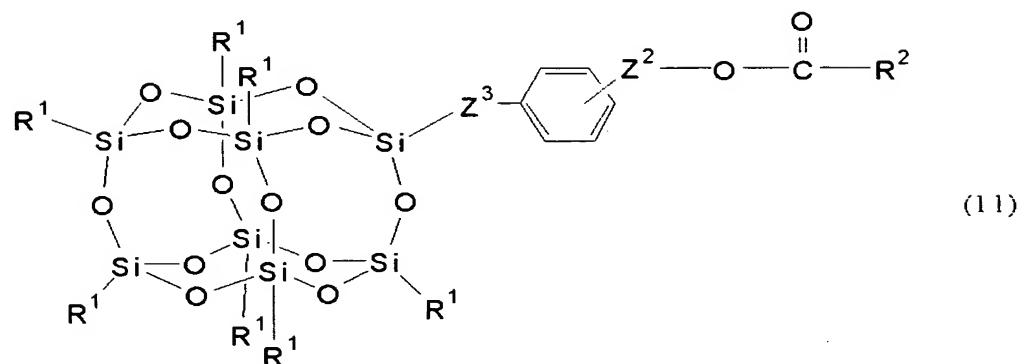
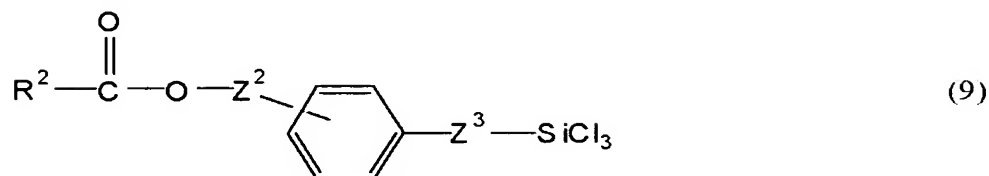
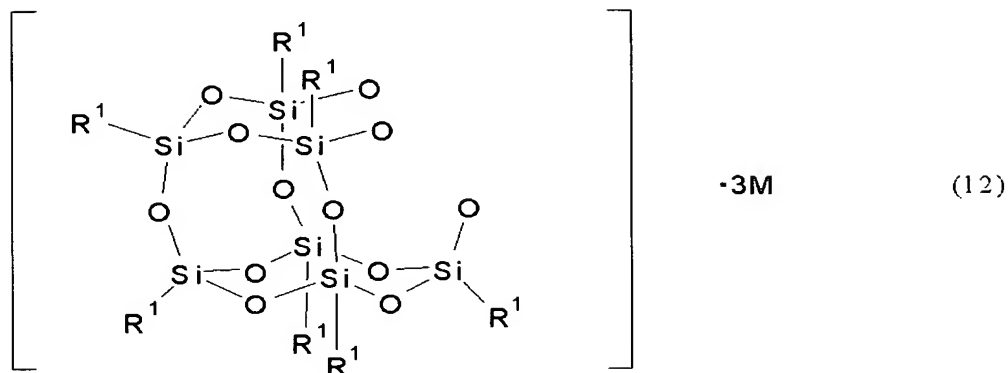
にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項 11 記載の製造方法。



式 (12) において、 $\text{R}^1$  は請求項 1 に記載の式 (1) 中の  $\text{R}^1$  と同一であり、 $\text{M}$  は 1 価のアルカリ金属原子である。式 (8) 中の  $\text{R}^2$  及び  $\text{Z}^1$  は、請求項 11 に記載の式 (4) におけるこれらの記号と同一である。式 (10) 中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{Z}^1$  は、式 (12) 及び式 (8) 中のこれらの記号と同一である。

【請求項 27】 式 (11) で示されるケイ素化合物が、式 (12) で示される化合物に式 (9) で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、

請求項 12 記載の製造方法。



式 (12) において、 $\text{R}^1$  は請求項 1 に記載の式 (1) 中の  $\text{R}^1$  と同一であり、 $\text{M}$  は 1 価のアルカリ金属原子である。式 (9) 中の  $\text{R}^2$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$  及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項 12 に記載の式 (6) におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式 (11) 中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式 (12) 及び式 (9) 中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【請求項 28】 式 (12) 中の 7 個の  $\text{R}^1$  のすべてが、炭素数 1～8 のア

ルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項 26 記載の製造方法。

ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

【請求項 29】 式 (12) において、7 個の  $R^1$  のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、請求項 26 記載の製造方法。

【請求項 30】 式 (12) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項 27 に記載の製造方法。

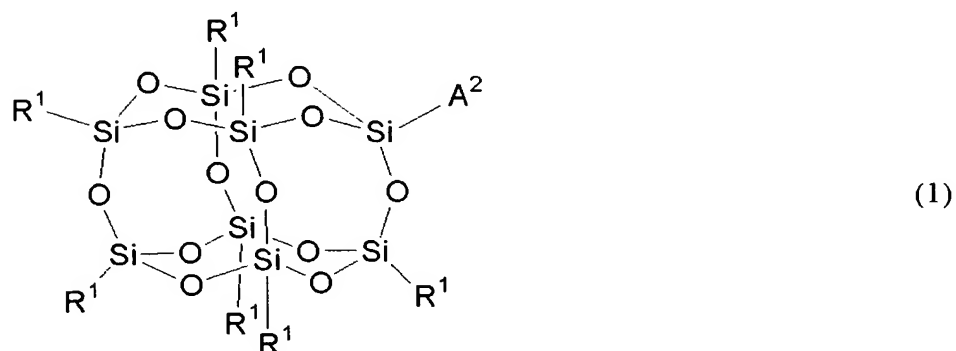
ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

【請求項 31】 式 (12) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、請求項 27 記載の製造方法。



【請求項 3 2】 式 (12) 中の 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、請求項 27 記載の製造方法。

【請求項 3 3】 式 (2) で示されるケイ素化合物を用いることによって得られる、式 (1) で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、7 個の  $R^1$  は水素、炭素数 1～45 のアルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^2$  は末端に水酸基を有する有機基である。式 (2) において、 $R^1$  は式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、 $A^1$  はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、炭素数 1～45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

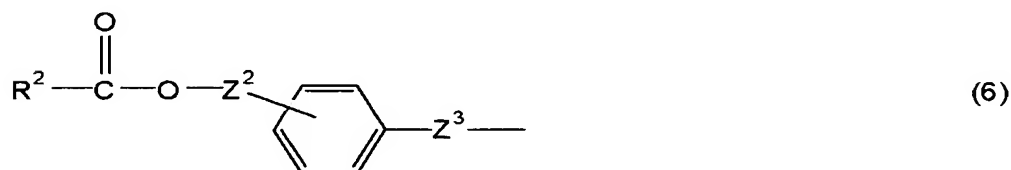
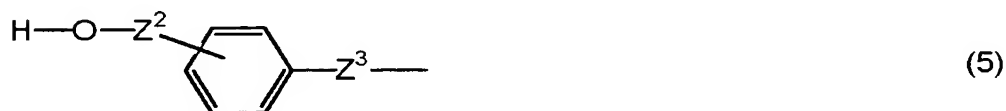
【請求項 3 4】 式 (1) において、7 個の  $R^1$  のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 $A^2$  が式 (3) で示される基であり、式 (2) 中の  $A^1$  が式 (4) で示される基である、請求項 33 記載のケイ素化合物。





式(3)において、 $Z^1$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。式(4)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^1$ は式(3)中の $Z^1$ と同一である。炭素数1～17のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項35】 式(1)において、7個の $R^1$ のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 $A^2$ が式(5)で示される基であり、式(2)中の $A^1$ が式(6)で示される基である、請求項33記載のケイ素化合物。



式(5)において、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。式(6)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニ

ル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^2$  及び  $Z^3$  は式 (5) 中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

【請求項 36】 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、請求項 34 記載のケイ素化合物。

【請求項 37】 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、請求項 35 記載のケイ素化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、構造の規定された水酸基を有する、ケイ素化合物の新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、エステル系有機官能基を有する新規なシルセスキオキサン化合物を出発原料とし、熱可塑性樹脂の改質剤や層間絶縁膜、封止材料、コーティング材料、難燃剤等に有用な水酸基含有シルセスキオキサン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

8 個のケイ素原子から構成される、かご型シルセスキオキサン化合物（以下、 $T_8$ -シルセスキオキサン化合物と称する）に水酸基を導入するには、分子内に 8 個のビニル基を有する  $T_8$ -シルセスキオキサンにトリフルオロメタンスルホン酸を付加させることで、トリフレート基含有シルセスキオキサンを調製した後、これを原料として炭酸ナトリウムの存在下、アセトンまたはジオキサン中で加水分解する方法が知られている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 参照）。

この方法では、目的とするトリフルオロメタンスルホン酸のビニル基への付加だけでなく、かご型シルセスキオキサン骨格の分解が起こるため、トリフレート基含有シルセスキオキサンだけでなく、かご型シルセスキオキサン化合物の分解物が生成される不具合があった。またビニル基の 1 個のみをトリフレート基に変換する場合においては、その選択性が 85～90%程度であることから、かご型シルセスキオキサン化合物から水酸基含有シルセスキオキサンを誘導した場合、

分子内に 8 個のビニル基を有する T<sub>8</sub>-シルセスキオキサン化合物の一部が未反応のまま残ってしまう不具合があった。従って、これら混合物から目的とする化合物を、クロマトグラフィー等を用いて、単離、精製しなければならず、製造が煩雑になってしまい、さらに目的とする化合物の収率が低下するといった問題があった。

### 【0003】

#### 【特許文献 1】

米国特許第 6, 100, 417 号

#### 【非特許文献 1】

Chemical Communications, 1289- (1999)

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

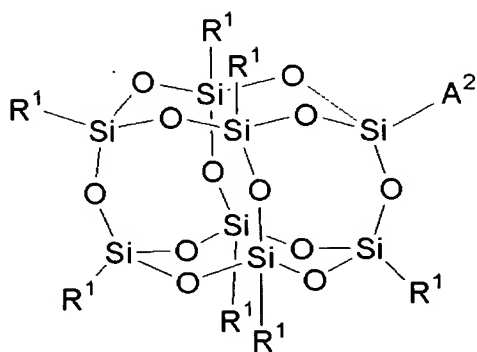
本発明の課題は、エステル系有機官能基を有する新規なケイ素化合物を提供し、これを出発原料とする水酸基含有 T<sub>8</sub>-シルセスキオキサン化合物の新規な製造方法を提供することである。

### 【0005】

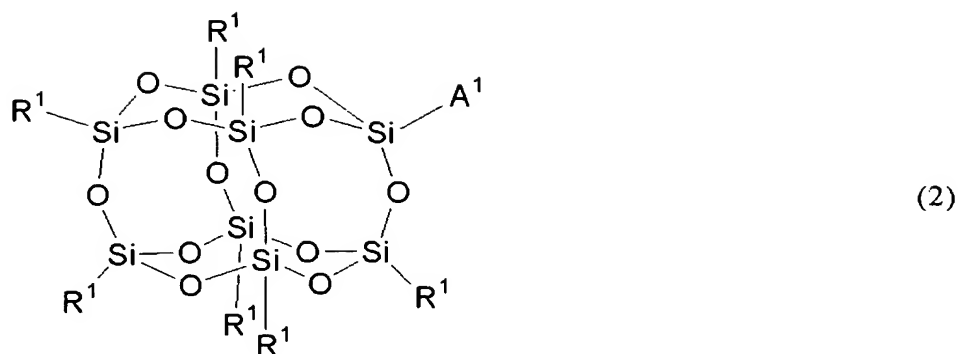
#### 【課題を解決するための手段】

上記の課題は、本発明は下記の構成からなる本発明によって解決される。

[1] 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



(1)



式(1)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^2$ は末端に水酸基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。式(2)において $R^1$ は式(1)の $R^1$ と同一であり、 $A^1$ はアシルオキシ基を有する有機基である。

[2] 式(1)中の7個の $R^1$ が、水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[3] 式(1)中の7個の $R^1$ が、水素及び炭素数1～30のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、シクロアルキレンで置き換えられて

もよい。

[4] 式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1~20のアルケニル、及び炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1~20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

[5] 式(1)中の7個の $R^1$ が、ナフチル及び任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素は、フッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[6] 式(1)中の7個の $R^1$ が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[7] 式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えら

れてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

[8] 式(1)中の7個の $R^1$ のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

[9] 式(1)中の7個の $R^1$ のすべてが、炭素数1～8のアルキルから選択される同一の基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

[10] 式(1)中の7個の $R^1$ のすべてが、フェニル、ナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられて

もよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてよい。

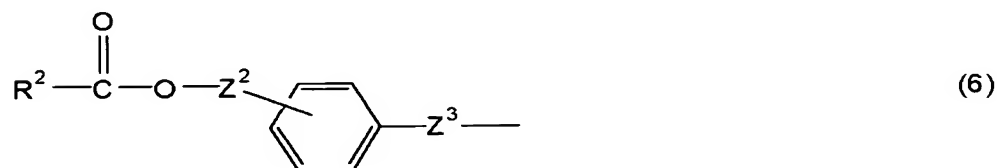
[11] 式(1)中の $A^2$ が式(3)で示される基であり、式(2)中の $A^1$ が式(4)で示される基である、[1]項記載の製造方法。



式(3)において、 $Z^1$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。

式(4)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^1$ は式(3)の $Z^1$ と同一である。このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

[12] 式(1)中の $A^2$ が式(5)で示される基であり、式(2)中の $A^1$ が式(6)で示される基である、[1]項記載の製造方法。



式(5)において、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。こ



のアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $\text{-CH}_2\text{-}$ が $\text{-O-}$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。

式(6)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は式(5)中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

[13] 式(3)中の $Z^1$ が炭素数1～22のアルキレンであり、式(4)中の $R^2$ が炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される基である、[11]項記載の製造方法。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン及びアルケニレンにおいて、任意の $\text{-CH}_2\text{-}$ は、 $\text{-O-}$ で置き換えられてもよい。

[14] 式(3)中の $Z^1$ が炭素数1～6の直鎖のアルキレンであり、式(4)中の $R^2$ がメチルである、[11]項記載の製造方法。

ここに、このアルキレンにおいて、任意の $\text{-CH}_2\text{-}$ は $\text{-O-}$ で置き換えられてもよい。

[15] 式(5)において、 $Z^2$ が単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ が炭素数1～22のアルキレンであり、式(6)中の $R^2$ が、炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される基である、[12]項記載の製造方法。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン、アルキル及びアルケニルにおいては、任意の $\text{-CH}_2\text{-}$ が $\text{-O-}$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^3$ の結合位置は、任意の位置である。

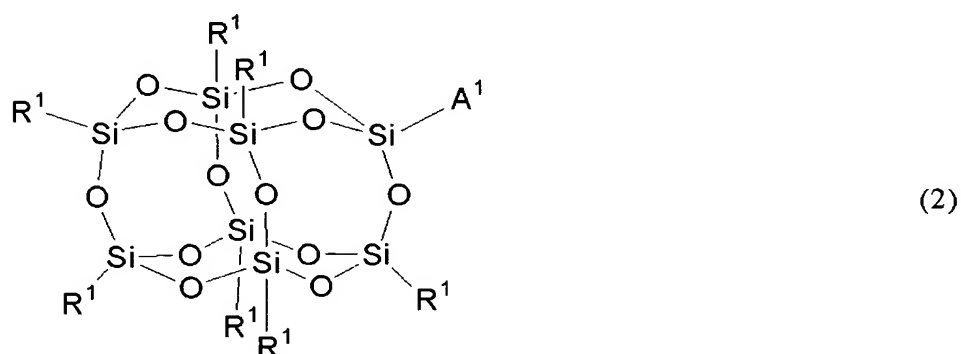
[16] 式(5)において、 $Z^2$ が単結合または $\text{-CH}_2\text{-}$ であり、 $Z^3$ が $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$ であり、式(6)中の $R^2$ がメチルである、[12]項記載の製造方法。

[17] 式(1)中の7個の $R^1$ のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選

択される同一の基である、[1] 項記載の製造方法。

[18] 式(1)中の7個の $R^1$ のすべてが非置換のフェニルである、[1] 項記載の製造方法。

[19] 式(2)で示されるケイ素化合物。



式(2)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$ はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[20] 式(2)中の $A^1$ が、式(4)で示される基である、[19] 項記載のケイ素化合物。

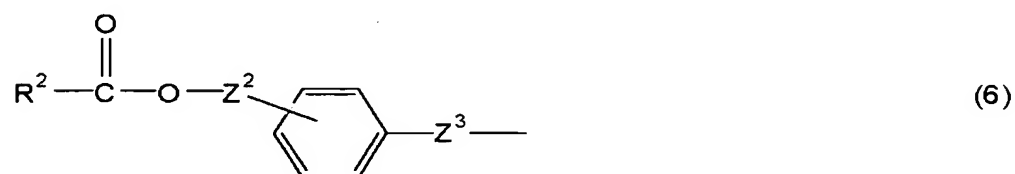


式(4)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^1$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8

のアルケニレンである。

ここに、このアルキルは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。

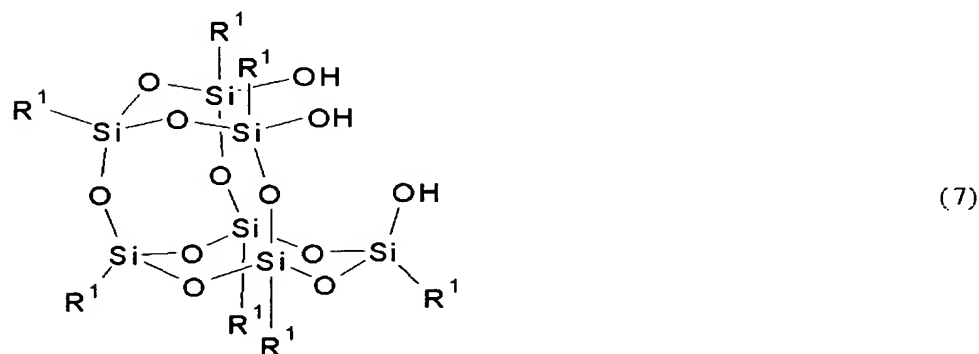
[21] 式(2)中の $A^1$ が、式(6)で示される基である、[19]項記載のケイ素化合物。

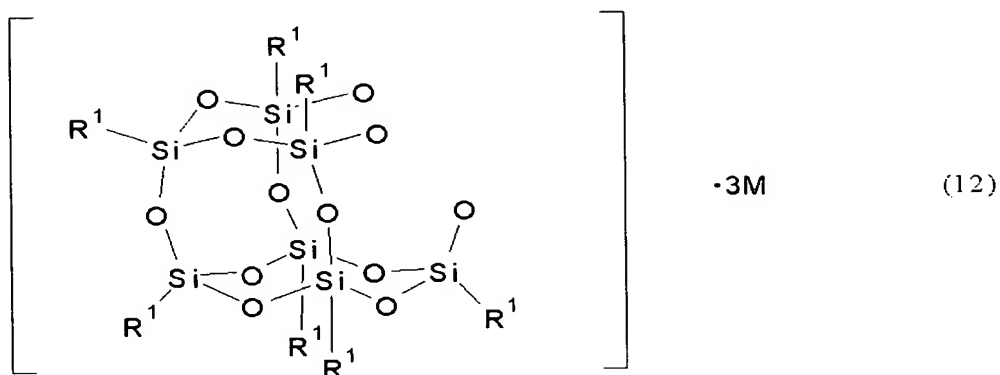


式(6)において、 $R^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。

ここに、このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。

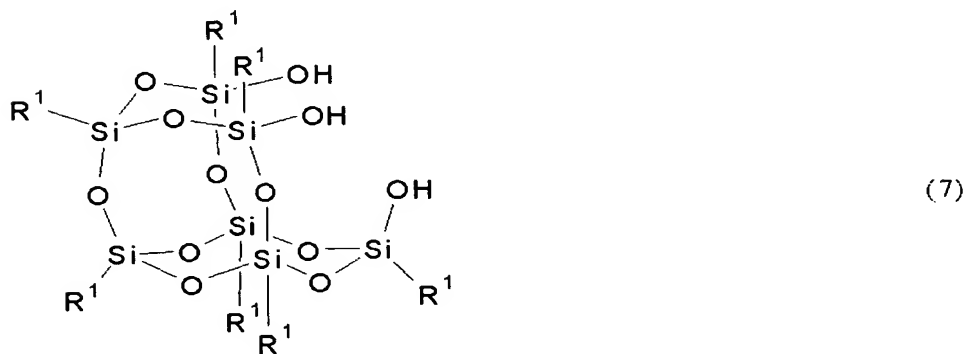
[22] 式(2)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物または式(12)で示される化合物にアシルオキシ基を有するトリクロロシラン化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[1]項記載の製造方法。

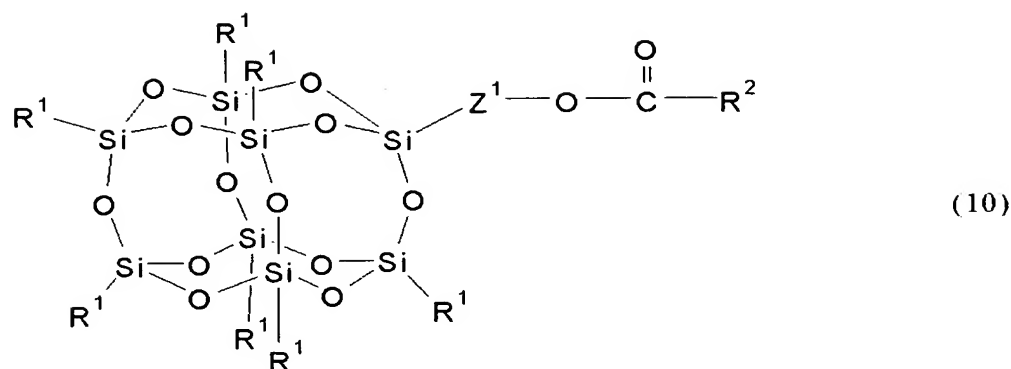




式(7)及び式(12)において、 $\text{R}^1$ は式(1)中の $\text{R}^1$ と同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。

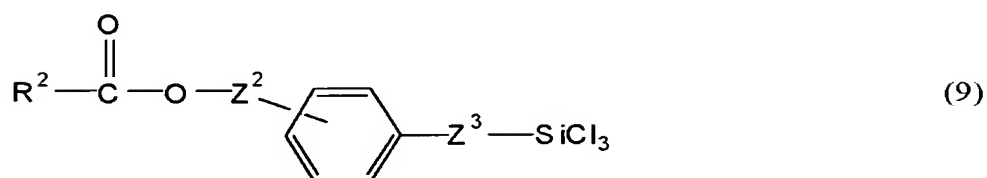
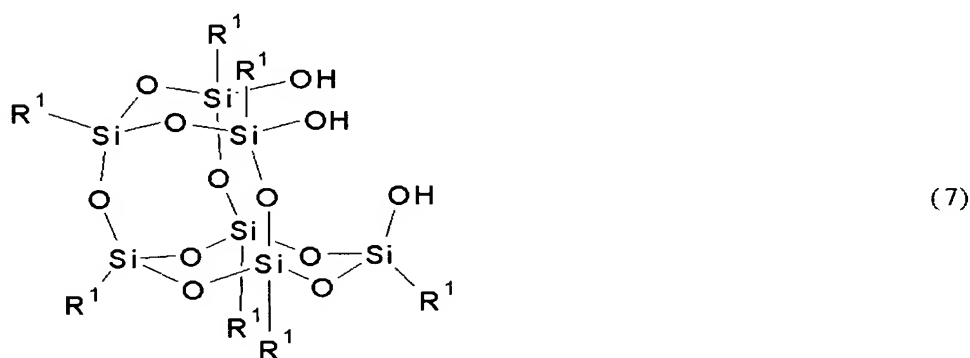
[23] 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[11]項記載の製造方法。

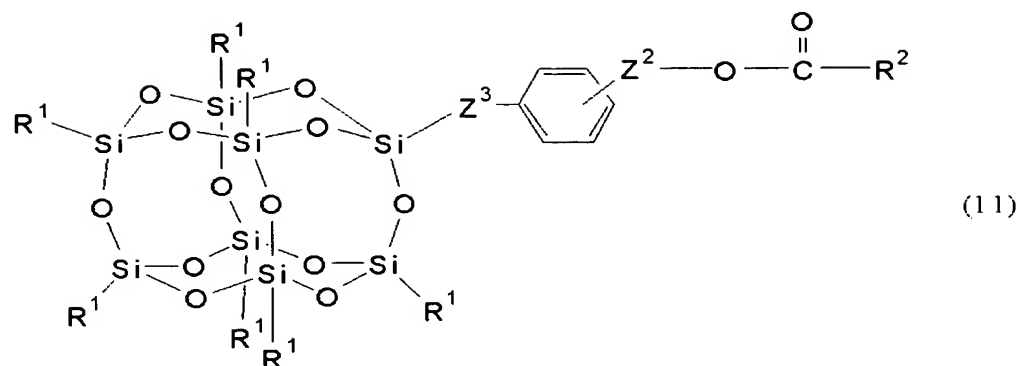




式(7)中の $R^1$ は[1]項に記載の式(1)中の $R^1$ と同一である。式(8)中の $R^2$ 及び $Z^1$ は、[11]項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $Z^1$ は式(7)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

[24] 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[12]項記載の製造方法。

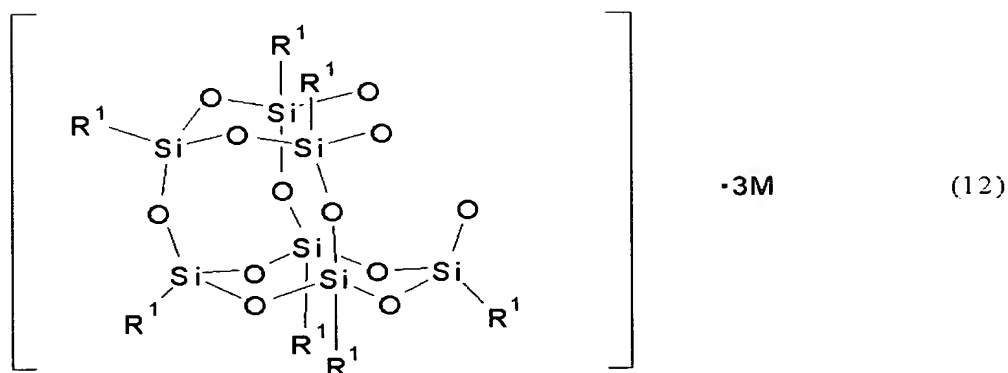


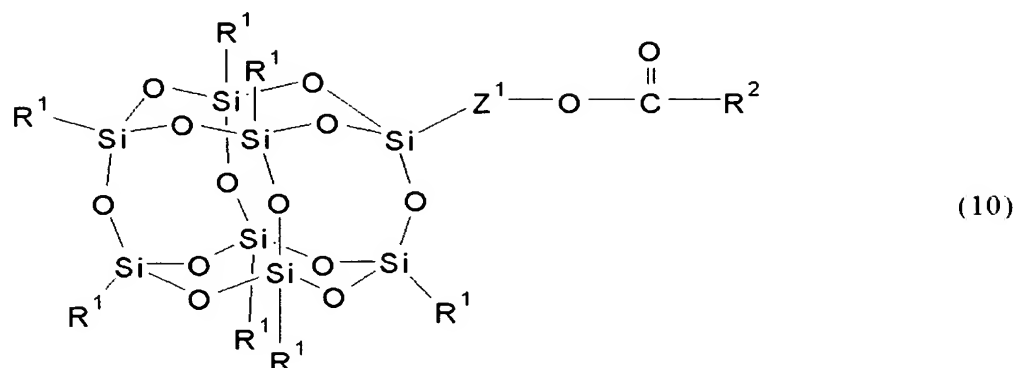


式(7)中の $R^1$ は[1]項に記載の式(1)中の $R^1$ と同一である。式(9)中の $R^2$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

[25] 式(7)における7個の $R^1$ のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、[23]項または[24]項記載の製造方法。

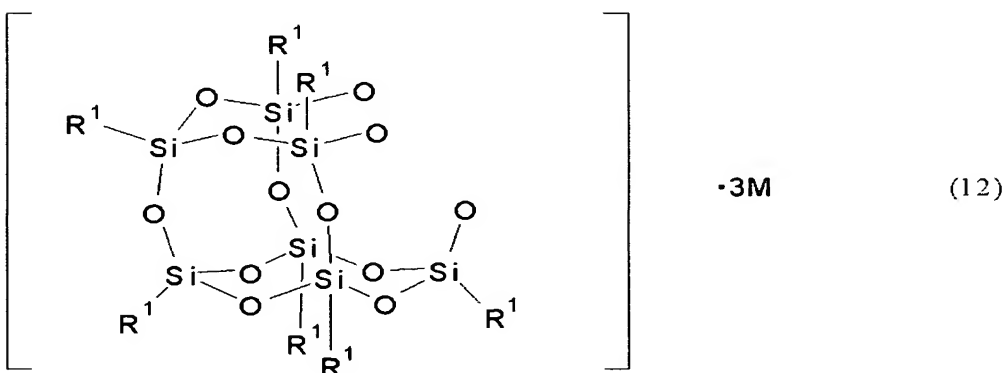
[26] 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[11]項記載の製造方法。





式(12)において、 $R^1$ は[1]項に記載の式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $M$ は1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の $R^2$ 及び $Z^1$ は、[11]項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $Z^1$ は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

〔２７〕 式（１１）で示されるケイ素化合物が、式（１２）で示される化合物に式（９）で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔１２〕項記載の製造方法。



$$\text{R}^2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}^3-\text{SiCl}_3 \quad (9)$$
[illegible]

式(12)において、 $R^1$ は[1]項に記載の式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $M$ は1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の $R^2$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

〔28〕 式(12)中の7個のR<sup>1</sup>のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、〔26〕項に記載の製造方法。

ここに、炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$



または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。

[29] 式(12)中の7個の $\text{R}^1$ のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、[26]項記載の製造方法。

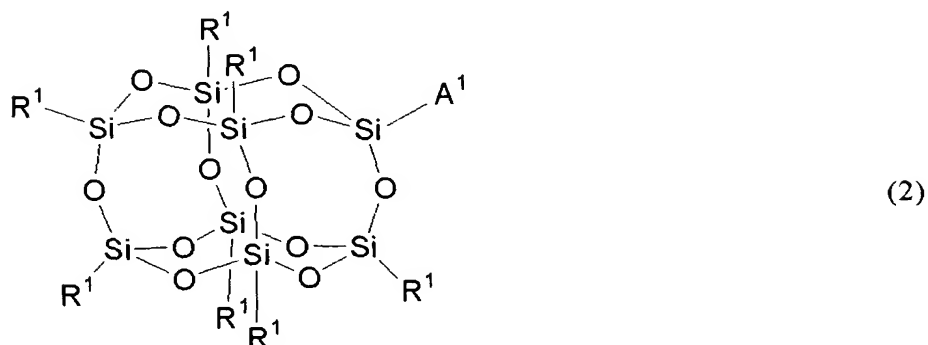
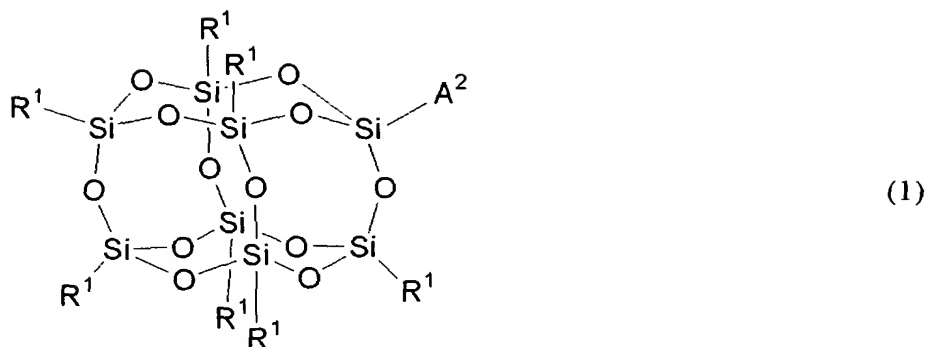
[30] 式(12)中の7個の $\text{R}^1$ のすべてが、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、[27]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。

[31] 式(12)中の7個の $\text{R}^1$ のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、[27]項記載の製造方法。

[32] 式(12)中の7個の $\text{R}^1$ のすべてが非置換のフェニルである、[27]項記載の製造方法。

[33] 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることによって得られる、式(1)で示されるケイ素化合物。



式(1)において、7個の $R^1$ は水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリール、及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^2$ は末端に水酸基を有する有機基である。式(2)において、 $R^1$ は式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $A^1$ はアシルオキシ基を有する有機基である。

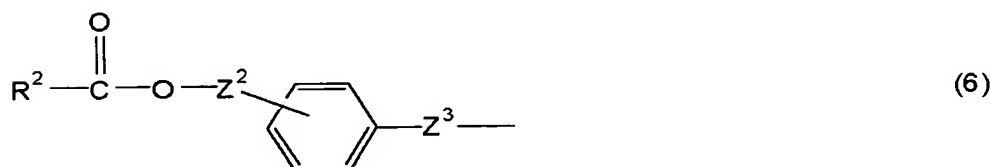
ここに、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[34] 式(1)において、7個の $R^1$ のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 $A^2$ が式(3)で示される基であり、式(2)中の $A^1$ が式(4)で示される基である、[33]項記載のケイ素化合物。



式(3)において、 $\text{Z}^1$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。式(4)において、 $\text{R}^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 $\text{Z}^1$ は式(3)中の $\text{Z}^1$ と同一である。炭素数1～17のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

[35] 式(1)において、7個の $\text{R}^1$ のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 $\text{A}^2$ が式(5)で示される基であり、式(2)中の $\text{A}^1$ が式(6)で示される基である、[33]項記載のケイ素化合物。



式(5)において、 $\text{Z}^2$ は単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $\text{Z}^3$ は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $\text{Z}^2$ の結合位置は、任意の位置である。式(6)において、 $\text{R}^2$ は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群か

ら選択される基であり、 $Z^2$  及び  $Z^3$  は式 (5) 中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

[3 6] 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、[3 4] 項記載のケイ素化合物。

[3 7] 7 個の  $R^1$  のすべてが非置換のフェニルである、[3 5] 項記載のケイ素化合物。

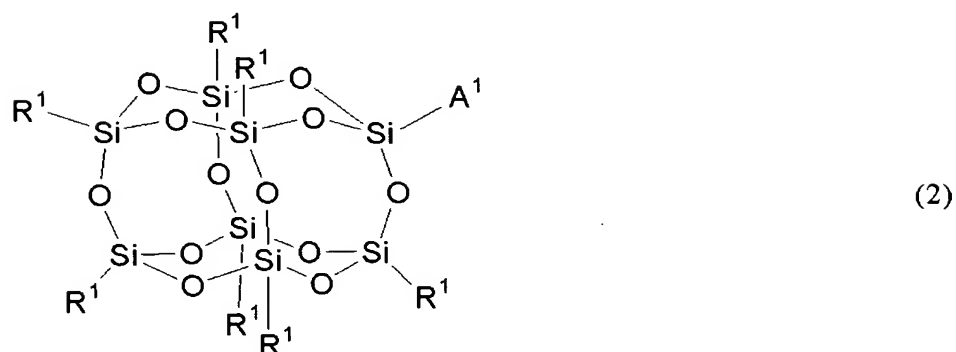
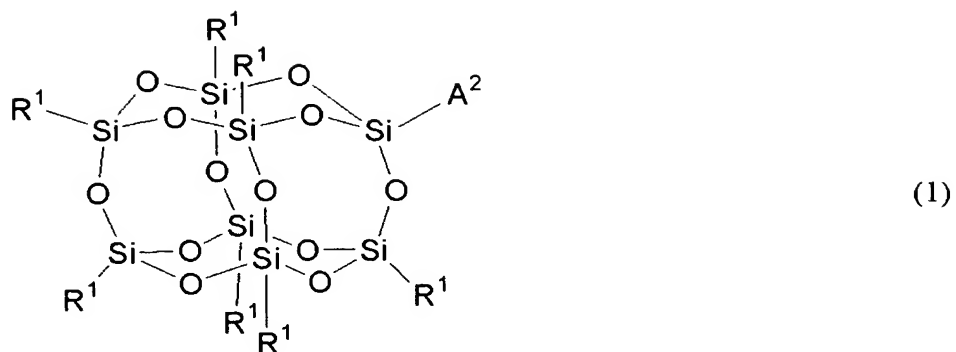
#### 【0 0 0 6】

##### 【発明の実施の形態】

本発明で用いる用語は、次のように定義される。アルキル及びアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、フェニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、個数が複数であるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて 2 個の  $-CH_2-$  が  $-O-$  と  $-CH=CH-$  で置き換えられる場合には、アルコシアルケニルまたはアルケニルオシアルキルを示すことになる。この場合の、アルコシ、アルケニレン、アルケニル及びアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられると記述するときには、連続する複数の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられることはない。

#### 【0 0 0 7】

以下の説明では、式 (1) で示される化合物を化合物 (1) と表記することがある。他の式で表される化合物についても同様である。本発明の化合物 (1) の製造方法は、化合物 (2) を用いることを特徴とする。



## 【0008】

即ち、式(2)中の $R^1$ は式(1)の $R^1$ と同一である。式(1)において、7個の $R^1$ のそれぞれは、水素、アルキルの群、置換または非置換のアリールの群及び置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべての $R^1$ が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の $R^1$ が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる $R^1$ を有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

## 【0009】

R<sup>1</sup> がアルキルであるとき、その炭素数は 1～45 である。好ましい炭素数は 1～30 である。より好ましい炭素数は 1～8 である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数 1～30 の非置換のアルキル、炭素数 2～29 のアルコキシアルキル、炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数 2～20 のアルケニル、炭素数 2～20 のアルケニルオキシアルキル、炭素数 2～20 のアルキルオキシアルケニル、炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレン及びシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8 である。

#### 【0010】

炭素数 1～30 の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数 1～30 のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数 2～29 のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの  $-CH_2-$  がシクロヘキシレンで置き換えられ

た例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの  $-CH_2-$  がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

#### 【0 0 1 1】

炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

#### 【0 0 1 2】

式 (1) 中の  $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、及び非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素原子、塩素原子及び臭素である。炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

#### 【0 0 1 3】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブromoフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェ

ニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシルオキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

#### 【0014】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

#### 【0015】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。



## 【0016】

次に、式(1)中の $R^1$ が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

## 【0017】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

## 【0018】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(

4-クロロフェニル) エチル、2- (2, 4, 5-クロロフェニル) エチル、2- (2, 3, 6-クロロフェニル) エチル、3- (3-クロロフェニル) プロピル、3- (4-クロロフェニル) プロピル、3- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) プロピル、3- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) プロピル、4- (2-クロロフェニル) ブチル、4- (3-クロロフェニル) ブチル、4- (4-クロロフェニル) ブチル、4- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1- (3-クロロフェニル) エチル、1- (4-クロロフェニル) エチル、2- (4-クロロフェニル) プロピル、2- (2-クロロフェニル) プロピル、1- (4-クロロフェニル) ブチルなどである。

#### 【0019】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2- (4-ブロモフェニル) エチル、3- (4-ブロモフェニル) プロピル、3- (3-ブロモフェニル) プロピル、4- (4-ブロモフェニル) ブチル、1- (4-ブロモフェニル) エチル、2- (2-ブロモフェニル) プロピル、2- (4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

#### 【0020】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3, 5-ジメチルフェニルメチル、2- (4-メチルフェニル) エチル、2- (3-メチルフェニル) エチル、2- (2, 5-ジメチルフェニル) エチル、2- (4-エチルフェニル) エチル、2- (3-エチルフェニル) エチル、1- (4-メチルフェニル) エチル、1- (3-メチルフェニル) エチル、1- (2-メチルフェニル) エチル、2- (4-メチルフェニル) プロピル、2- (2-メチルフェニル) プロピル、2- (4-エチルフェニル) プロピル、2- (2-エチルフェニル) プロピル、

2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、(4-(1-メチルエチル)フェニル)メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルなどである。

#### 【0021】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

#### 【0022】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-が-CH=CH-で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられた場

合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、2-(3-(メトキシメチル)フェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

### 【0023】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

### 【0024】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,5-

ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

#### 【0025】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル及びメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

#### 【0026】

アルキレンの-CH<sub>2</sub>-が-O-または-CH=CH-で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

#### 【0027】

R<sup>1</sup>の最も好ましい例は、炭素数2～8のアルキル(エチル、イソブチル、イソオクチルなど)フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有

するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、及びフェノキシプロピルである。

### 【0028】

A<sup>2</sup>の好ましい例は、式(3)または式(5)に示される、末端に水酸基を有する有機基である。

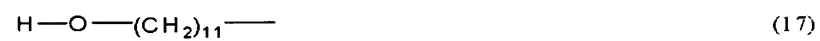
### 【0029】

次に、式(3)で示される基について、具体的に述べる。

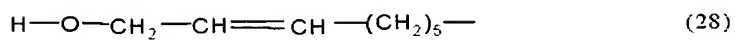
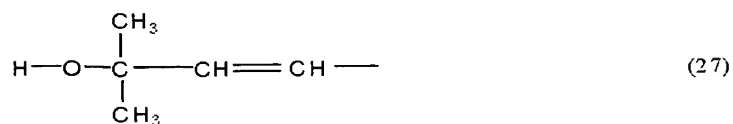
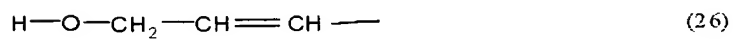
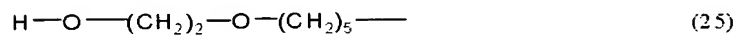
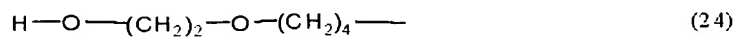
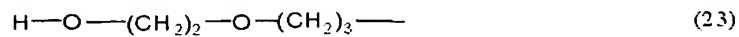
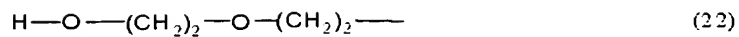


式(3)中のZ<sup>1</sup>の好ましい例は、炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(13)～(29)の基である。より好ましくは、Z<sup>1</sup>は炭素数1～22のアルキレンであり、その具体的な例は式(13)～(25)の基である。最も好ましくは、Z<sup>1</sup>は炭素数1～6の直鎖のアルキレンであり、その具体的な例は式(13)、(14)、(15)、(22)及び(23)の基である。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の-CH<sub>2</sub>-は、-O-で置き換えられてもよい。

【 0 0 3 0 】



## 【 0 0 3 1 】



## 【 0 0 3 2 】

次に、式（５）で示される基について、具体的に述べる。

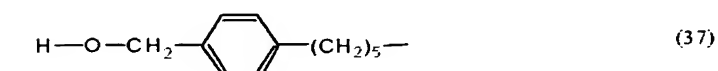
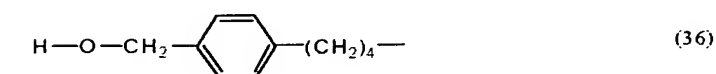
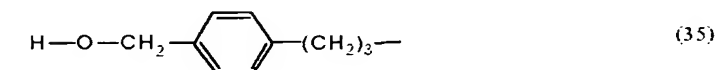
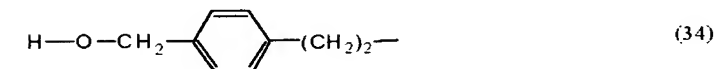
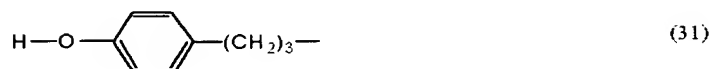


式（５）の好ましい例は、 $\text{Z}^2$  が単結合または炭素数 1 ～ 3 のアルキレンであ



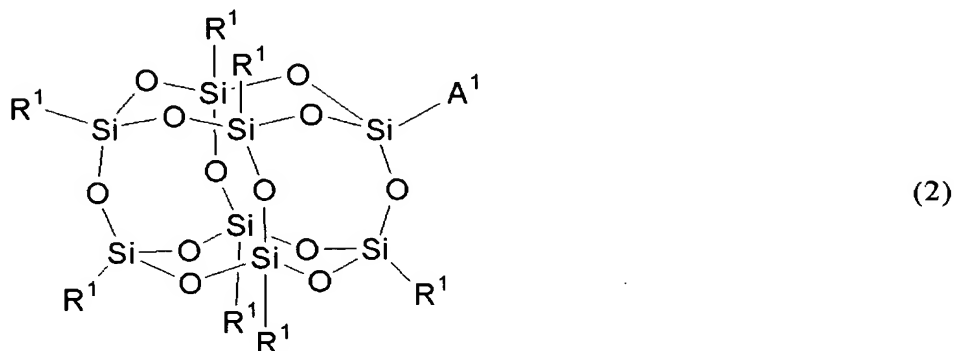
り、 $Z^3$ が炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(30)～(37)である。より好ましくは、 $Z^2$ が単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ が炭素数1～22のアルキレンである。最も好ましくは、 $Z^2$ が単結合または $-CH_2-$ であり、 $Z^3$ が $-C_2H_4-$ であり、その具体的な例は式(30)及び(34)である。このアルキレン及びアルケニレンは、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。

## 【0033】



## 【0034】

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。本発明の好ましい原料の一つは、式(2)で示されるケイ素化合物である。



式(2)において $R^1$ は式(1)の $R^1$ と同一である。そして、 $A^1$ の好ましい例は、式(4)または式(6)に示される、アシルオキシ基を有する有機基である。

#### 【0035】

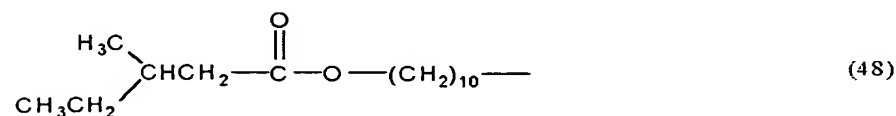
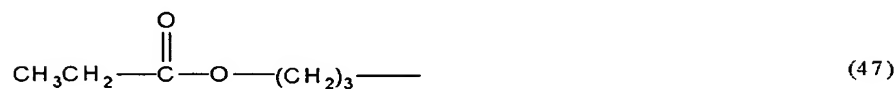
次に、式(4)で示される基について、具体的に述べる。



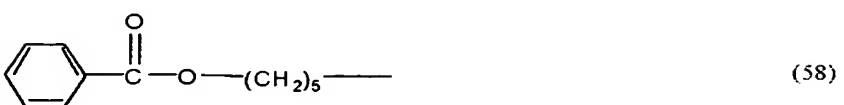
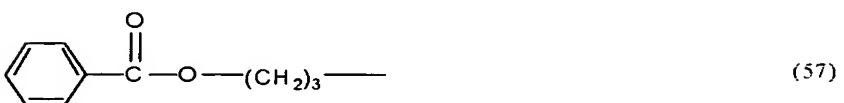
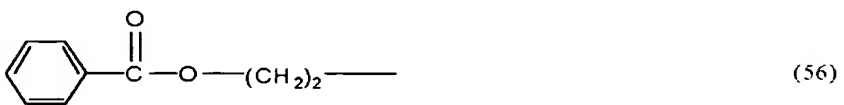
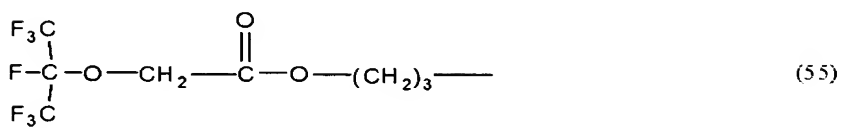
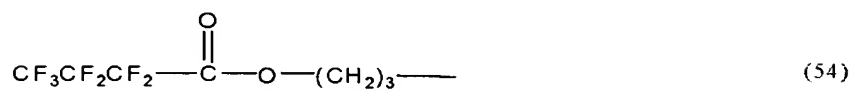
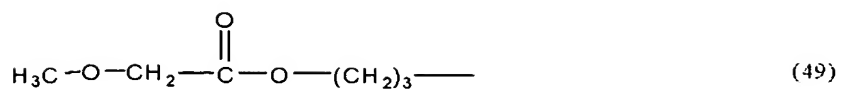
式(4)の好ましい例は、 $R^2$ が炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、 $Z^1$ が炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(38)～(78)の基である。より好ましくは、 $Z^1$ が炭素数1～22のアルキレンであり、 $R^2$ が炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される1つの基であり、その具体的な例は式(38)～(55)、式(61)～(64)及び式(69)～(78)の基である。最も好ましくは、 $Z^1$ が炭素数1～6の直鎖のアルキレンであり、 $R^2$ がメチルであり、その具体的な例は、式(38)、(39)、(33)及び(34)の基である。このアルキルは、任意の

水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

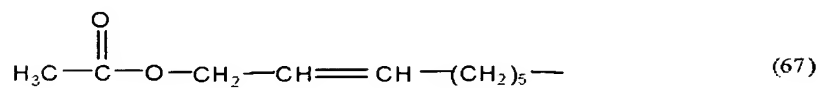
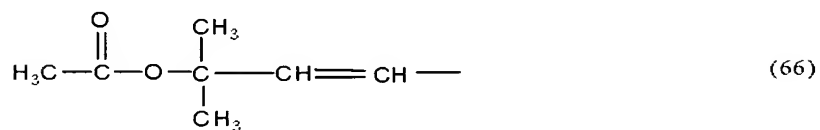
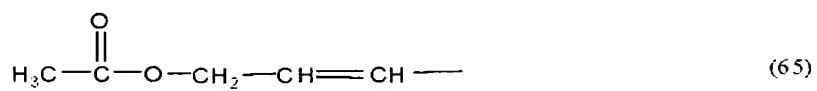
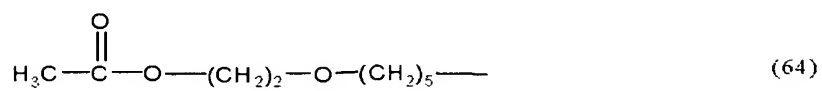
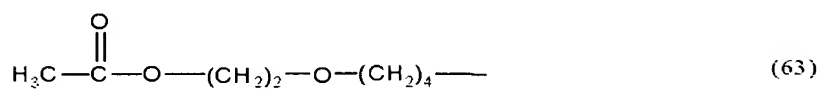
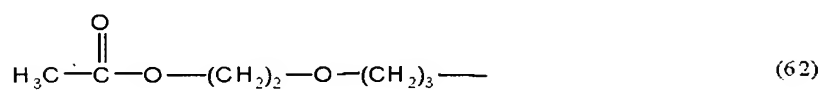
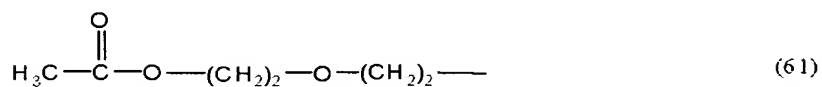
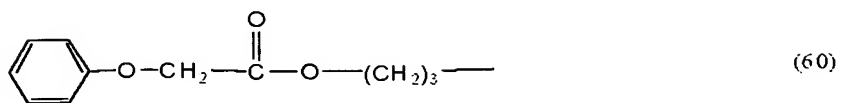
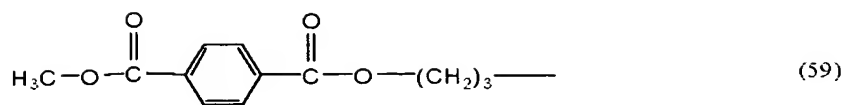
【0036】



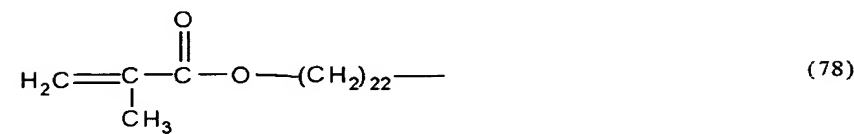
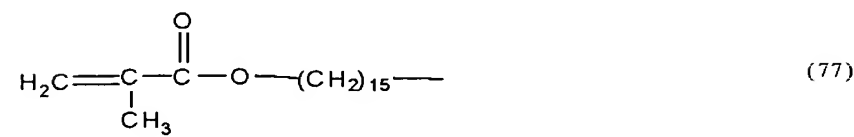
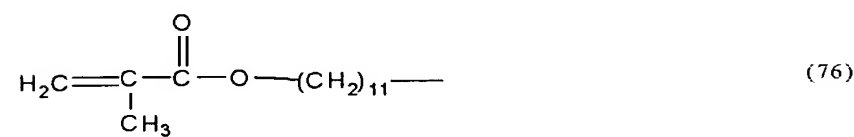
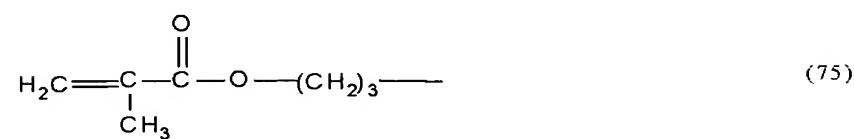
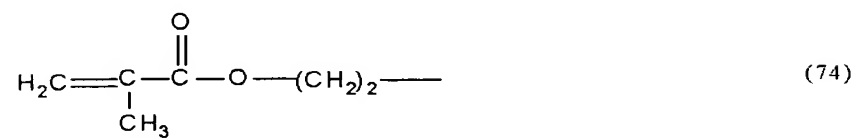
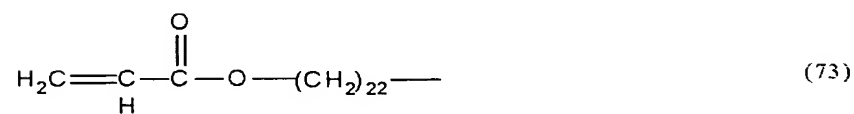
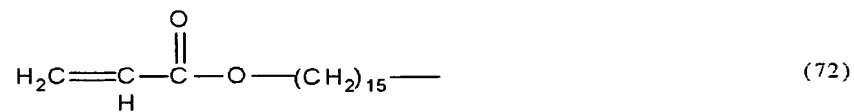
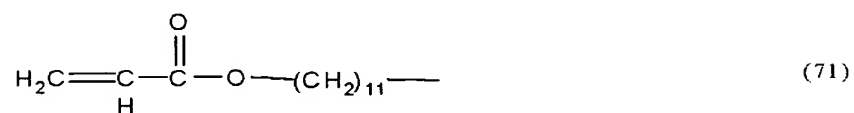
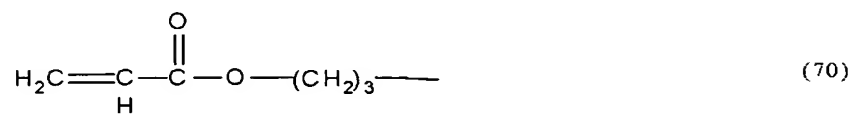
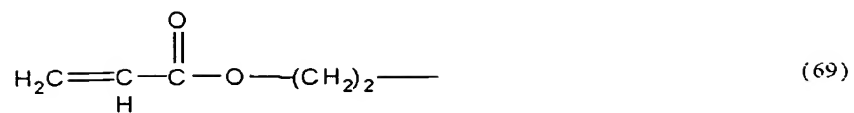
【0037】



【0038】

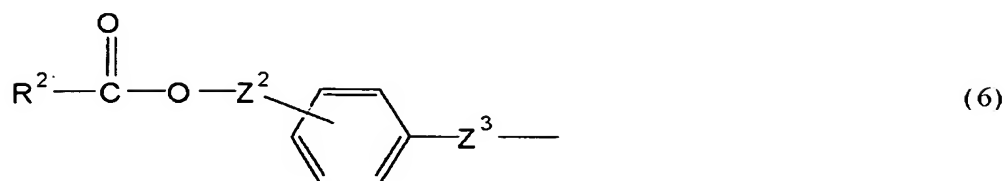


【0039】



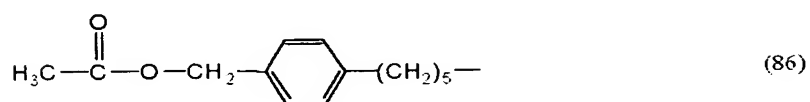
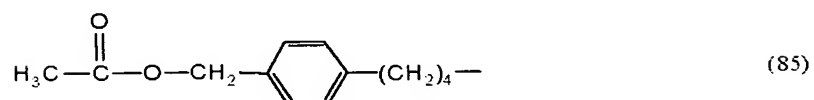
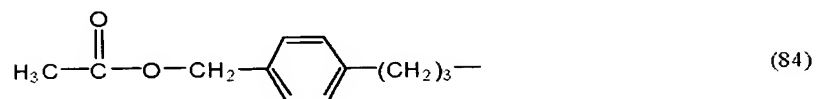
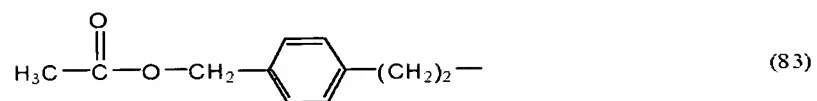
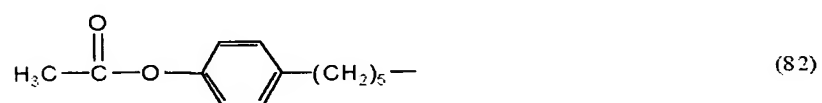
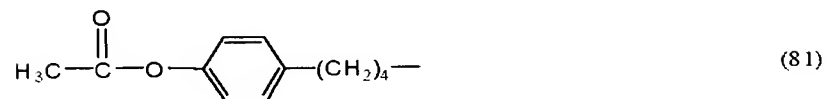
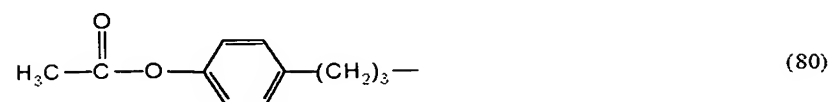
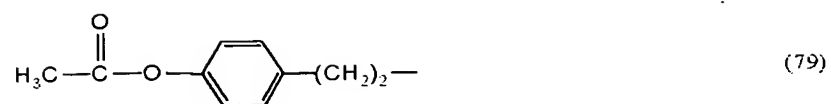
## 【0040】

次に、式（6）で示される基について、具体的に述べる。



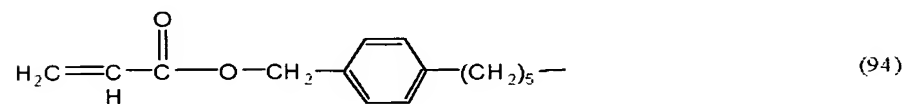
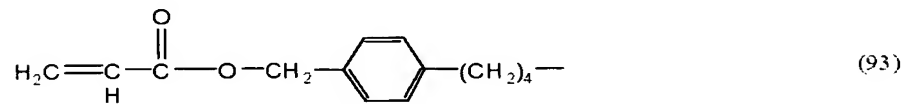
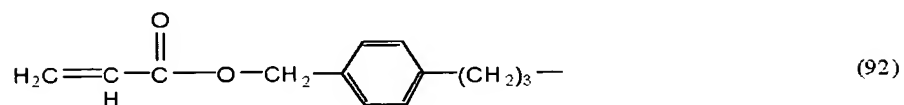
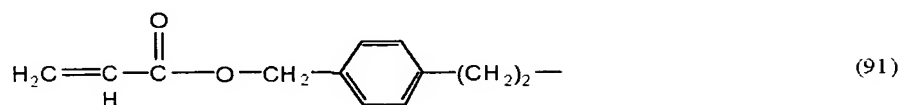
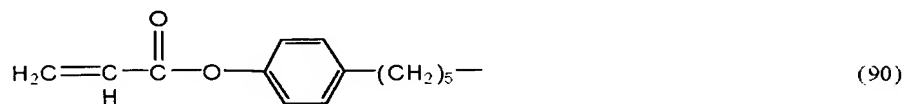
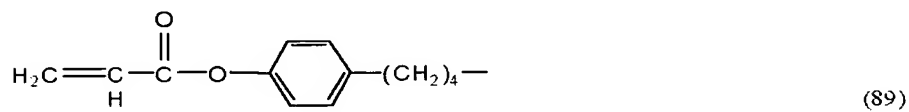
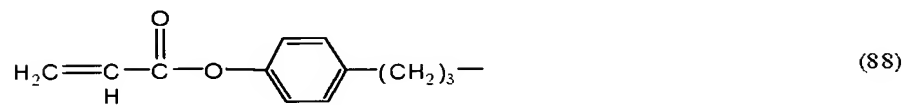
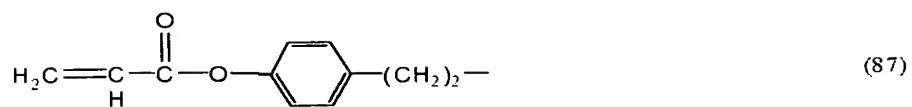
式（6）の好ましい例は、 $R^2$ が炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、 $Z^2$ が単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ が炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、その具体的な例は式（79）～（102）である。より好ましくは、 $R^2$ が炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される1つの基であり、 $Z^2$ が単結合または炭素数1～3のアルキレンであり、 $Z^3$ が炭素数1～22のアルキレンである。最も好ましくは、 $R^2$ がメチルであり、 $Z^2$ が単結合または $-CH_2-$ であり、 $Z^3$ が $-C_2H_4-$ であり、その具体的な例は、式（79）及び（83）である。このアルキレン及びアルケニレンは、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への $Z^2$ の結合位置は、任意の位置である。

【 0 0 4 1 】

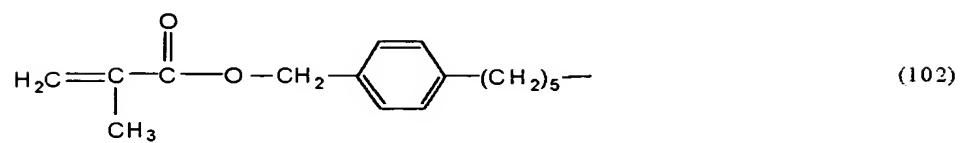
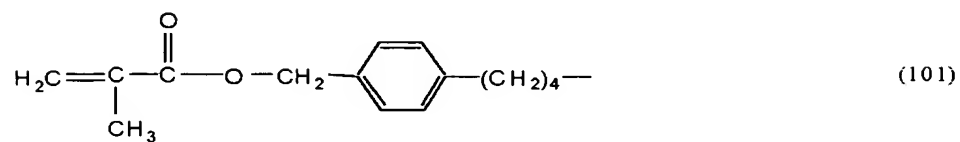
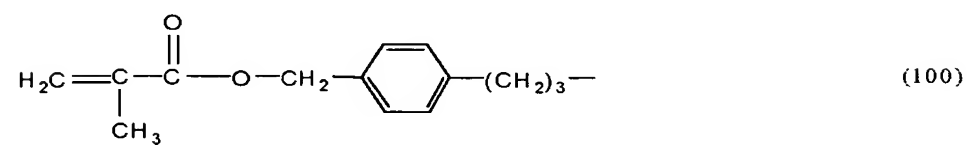
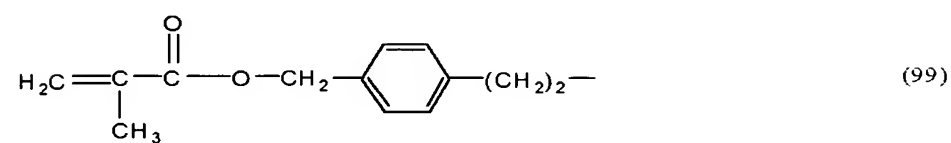
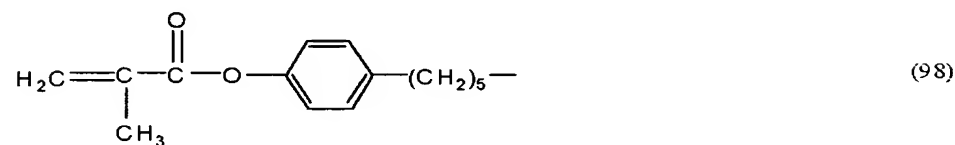
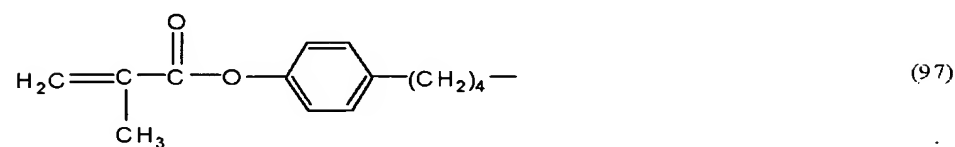
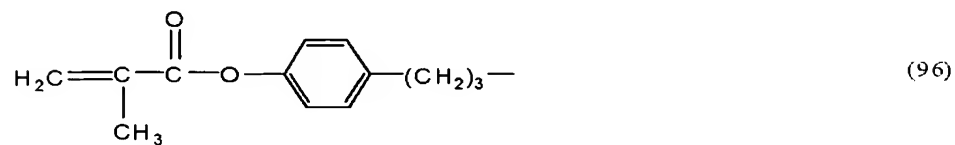
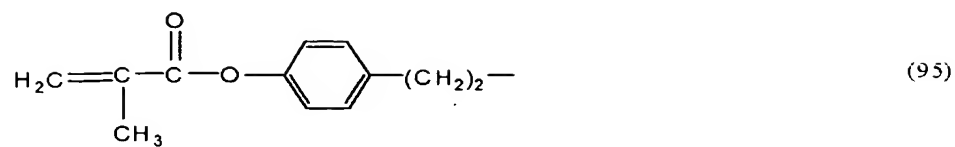




【 0 0 4 2 】



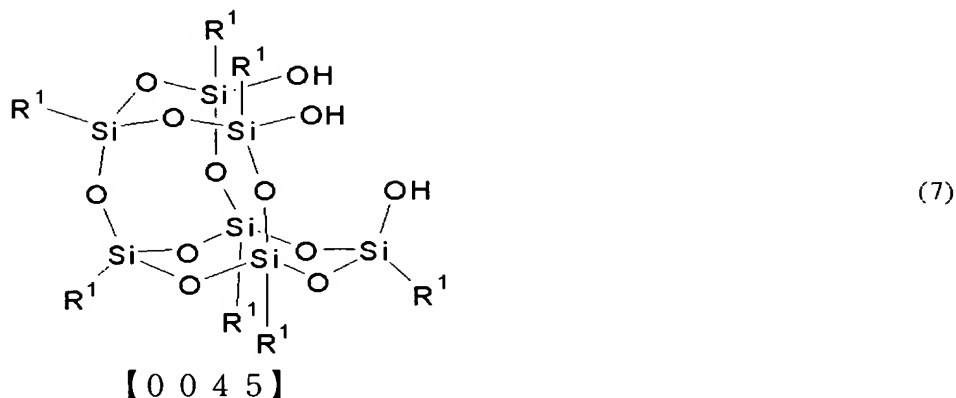
## 【0043】



## 【0044】

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。

本発明の式(2)で示される化合物の好ましい原料は、式(7)で示されるシラノール基を有するケイ素化合物(シルセスキオキサン化合物)である。

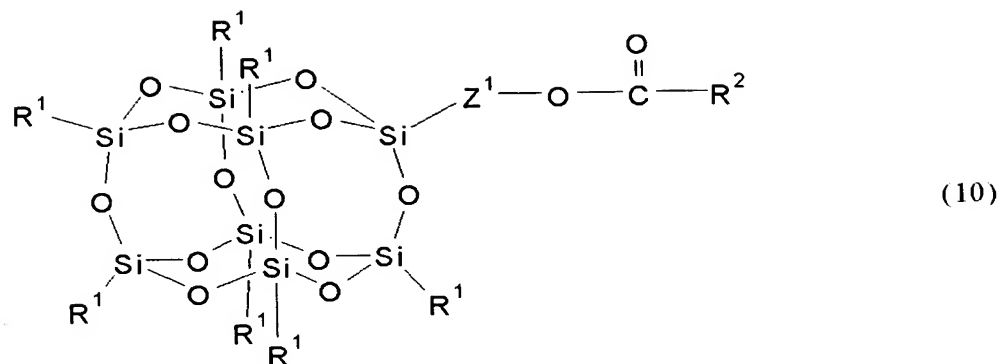


式(7)中の $R^1$ は、式(2)中の $R^1$ と同一である。このような化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることで合成することができる。例えば、Frank J. Feherらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶媒中で、室温下または環流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式(7)において $R^1$ がシクロペンチルである化合物を得ている(Organometallics, 10, 2526-(1991)、Chemical European Journal, 3, No. 6, 900-(1997))。シラノール( $Si-OH$ )の反応性を利用し、化合物(7)にアシルオキシ基を有するトリクロロシランを反応させることによって、化合物(2)を製造することができる。好ましいアシルオキシ基を有するトリクロロシランは、化合物(8)または化合物(9)である。

【0046】

化合物(7)に化合物(8)を反応させることにより、化合物(10)が得られる。



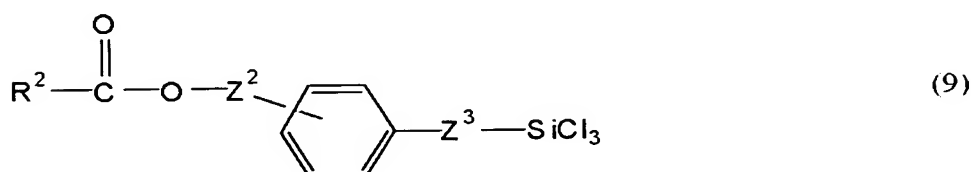


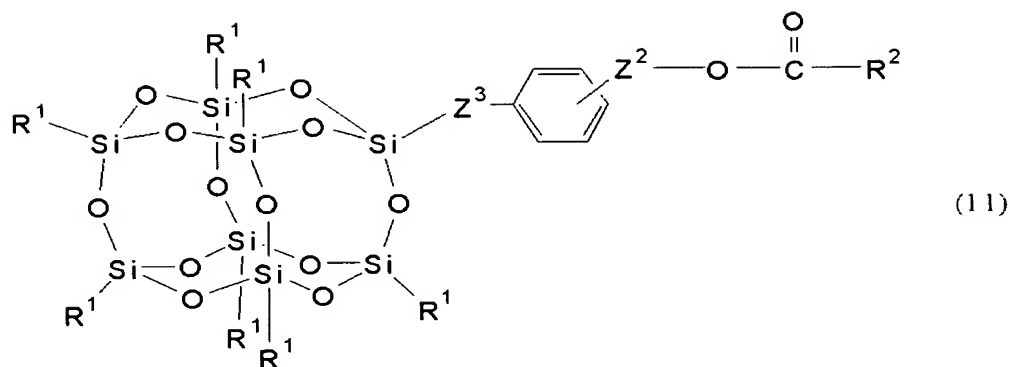
## 【0047】

化合物(7)を市販品として入手することを考慮すると、式(7)中の $R^1$ の好ましい例は、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル、及びフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。そして、式(8)及び式(10)中における、その他の記号の意味は前記の通りである。

## 【0048】

化合物(7)に化合物(9)を反応させることにより、化合物(11)が得られる。





## 【0049】

式(7)中の $R^1$ の好ましい例は、前記の通りである。そして、式(9)及び式(11)中における、その他の記号の意味は前記の通りである。 $Z^2$ の結合位置についても前記の通りである。

## 【0050】

化合物(7)と化合物(8)または化合物(9)とから化合物(2)を合成するには、“Corner-capping reaction”と称される方法を採用することができる。これは、所謂、求核置換を利用する反応であり、例えば、Macromolecules, 28, 8435- (1995)に記載されている。

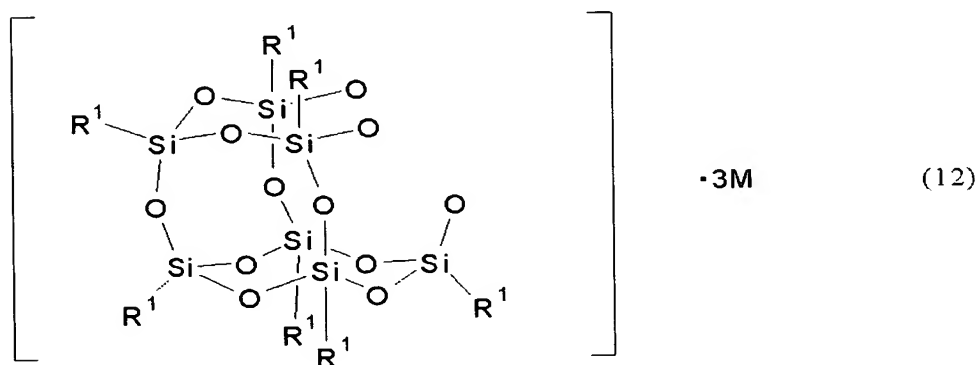
## 【0051】

この求核置換反応に用いる溶剤の選択条件は、化合物(7)及び化合物(8)または化合物(7)及び化合物(9)と反応しないこと、及び充分脱水されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフランである。化合物(8)または化合物(9)の好ましい使用量は、化合物(7)のSi-OH(シラノール)基の全てに反応させる場合、Si-OH基に対する当量比で1~5倍である。そして、この反応時においては、シラノールの水素とクロロシランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はないが、各種の有機塩基を用いることが好ましい。有機塩基としては、副反応を抑制し、目的とする反応が速やかに進行させることができるのであれば、特に限定されるもので

はないが、例えば、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンおよびテトラメチル尿素が挙げられる。そして有機塩基の最も好ましい例としては、トリエチルアミンである。トリエチルアミンの好ましい使用量は、化合物(7)のSi-OH基に対する当量比で3~5倍である。反応温度は、副反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。ただ、原料の仕込み時においては、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は室温下で行ってもよい。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するに十分な時間であれば特に制限はなく、通常13時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

### 【0052】

本発明で用いるもう一つの好ましい原料は、式(12)で示されるシルセスキオキサン化合物である。



化合物(12)は、3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することにより得られるシルセスキオキサンオリゴマーを、有機溶剤中で1価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水及びアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによっても得られる。いずれの方法の場合も、短時間、且つ高収率で化合物(12)を製造することができる(例えば、出願番号PCT/JP02/04776等を参照)。化合物(12)は、化合物(7)のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれば、容易かつ高収率でその誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として

-ONaを有するため、誘導体の合成反応にクロロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(1)は、化合物(12)とアシルオキシ基を有するトリクロロシランとから、容易に得ることができる。

#### 【0053】

化合物(12)を用いる場合も、前記の化合物(8)を反応させて化合物(10)とすることが好ましい。式(12)中の $R^1$ は式(1)中の $R^1$ と同一であるが、その好ましい例は式(7)における場合と同様である。式(12)中のMは1価のアルカリ金属原子である。そして、好ましいアルカリ金属はナトリウム、カリウムなどであり、最も好ましい例はナトリウムである。化合物(12)に化合物(8)を反応させて化合物(10)とする反応も、化合物(7)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(8)の好ましい使用量は、化合物(12)のSi-ONa基に対する当量比で1~5倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的として有機塩基などを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、有機塩基を用いてもよい。有機塩基としては、副反応を抑制し、目的とする反応が速やかに進行させることができるのであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンおよびテトラメチル尿素が挙げられる。そしてより好ましくはトリエチルアミンである。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(12)中のSi-ONaに対する当量比で3~5倍であることが好ましい。反応に際して用いる溶剤、反応温度及び反応時間については、化合物(7)を用いる反応の場合と同様である。化合物(12)を用いて、前記の化合物(9)を反応させて化合物(11)とする場合も、化合物(8)を反応させて化合物(10)とする場合と同様である。

#### 【0054】

未反応の原料化合物や溶剤(以下、併せて「不純物」と称することがある。)を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(10)または化合物(11)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには

、再結晶操作による精製法や有機溶媒による不純物の抽出法の利用が好ましい。化合物（10）を例に、再結晶による精製法を具体的に説明する。この精製法は次のように行われる。まず、化合物（10）及び不純物をともに溶解する溶剤に溶解させる。このときの化合物（10）の好ましい濃度は、1～15重量%である。次に、上記溶液を濃縮装置、例えばロータリーエバポレータによって、減圧条件下、結晶が析出し始めるまで濃縮する。その後、大気圧に戻し、室温または低温条件下に保持する。その後、フィルター濾過や遠心分離に付することで、不純物を含む溶剤と析出した固体成分とを分離することができる。もちろん不純物を含む溶剤中には、目的とする化合物も含まれるため、上記操作を繰り返し行うことで、化合物（10）の回収率を上げることも可能である。化合物（11）を用いる場合も同様である。

#### 【0055】

再結晶に用いる好ましい溶剤の選択条件は、化合物（10）と反応しないこと、濃縮前の段階において化合物（10）及び不純物を溶解させること、濃縮時において不純物のみを溶解し化合物（10）を効率よく析出させること、比較的低い沸点を有することなどである。このような条件を満足させる好ましい溶剤の例はエステル類や芳香族類である。特に好ましい溶剤は酢酸エチルとトルエンである。そして、さらに精製度をあげるためには、再結晶操作の繰り返し回数を多くすればよい。化合物（11）を用いる場合も溶剤の選択条件は同様である。

#### 【0056】

化合物（10）を例に、有機溶媒による不純物の抽出法を具体的に説明する。この抽出法は次のように行われる。まず、化合物（10）を不純物のみを溶解する有機溶媒に溶解させ、攪拌しながら不純物のみを抽出し、その後フィルター濾過または遠心分離により、固-液を分離し、化合物（10）を得る方法である。化合物（10）を溶解せず、不純物のみを溶解する有機溶媒であれば特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素類が好ましい。抽出時間は、不純物が効率的に除去できるのであれば特に制限はないが、1～5時間の範囲であることが好ましい。抽出温度は、不純物が効率的に除去できるのであれば特に制限は



ないが、10～150℃の範囲が好ましく、より好ましくは10～50℃であり、最も好ましくは10～40℃である。そして、さらに精製度をあげるためには、有機溶媒による不純物の抽出操作の繰り返し回数を多くすればよい。

#### 【0057】

次に、化合物(2)を酸触媒または塩基性触媒の存在下、加水分解またはエステル交換反応を行うことにより、化合物(1)を合成する方法について説明する。酸触媒または塩基性触媒の存在下におけるエステルの加水分解またはエステル交換反応は、Protection for the Hydroxyl Group, Including 1, 2-and 1, 3-D iols. In PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS -3rd Ed.; T. W. Greene and P. G. M. Wuts Eds.; John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1999; pp 150-157 に記載の方法を採用することができる。前記文献のpp 712-713には、酸性及び塩基性領域のいずれにおいても反応を行えることが記載されている。

#### 【0058】

化合物(2)を用いたエステル交換反応または加水分解反応時において、化合物(2)が均一に溶解する条件、または反応の進行とともに目的とする化合物(1)が溶解する条件が好ましい。具体的には、化合物(10)または化合物(11)を用いたエステル交換反応または加水分解反応時において、化合物(2)が均一に溶解する条件、または反応の進行とともに、それぞれの化合物から合成される水酸基含有シルセスキオキサン化合物が均一に溶解する条件がさらに好ましい。従って、上記の反応に用いる溶媒としては、効率良く反応を進行させることが可能であれば特に制限はないが、各種のアルコール類が好ましく、メタノール、エタノールがより好ましく、メタノールが最も好ましい。

#### 【0059】

エステル交換反応または加水分解反応時において、これらの反応を阻害せずに、化合物(2)を溶解できる、調整剤を併用することが好ましい。この調整剤は溶媒であり、具体的には、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶剤(HCFC-141b、HCFC-225)、ハイドロフルオロカーボン(HFCs)系溶剤(炭素数2～4、5および6以上のHFCs)、パーフルオロカーボン系溶剤(パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン)、脂環式ハイドロフルオロカー

ボン系溶剤（フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタン）、酸素含有フッ素系溶剤（フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコール）、クロロホルム、メチレンクロライドまたはオルトジクロロベンゼンなどが例示できる。なお、調整剤はこれらに限定されるものではない。

#### 【0060】

溶媒に調整剤を併用する場合の調整剤とアルコール類との混合比は、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、クロロホルム／メタノール混合溶媒系を例に挙げるとクロロホルム／メタノール（容量比）で 1／1、2／3 及び 3／2 であることが好ましく、最も好ましくは 1／1 である。

#### 【0061】

反応温度については、副反応が併発せず、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、0～100℃の範囲が好ましく、最も好ましくは 20～40℃の範囲である。反応時間については、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、通常 24～100 時間の範囲であれば、目的のケイ素化合物を得ることができる。

#### 【0062】

本発明に用いられる酸性触媒または塩基性触媒は、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、クエン酸の一水和物、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、青酸カリウム、グアニジン、アンモニア、BF<sub>3</sub>、HBF<sub>4</sub>、p-トルエンスルホン酸、塩酸及び硫酸などが例示でき、なかでも硫酸が最も好ましく利用できる。反応に使用される溶媒中の触媒の含有量は特に制限はないが、クロロホルム／メタノール／硫酸混合溶媒系を例に挙げると、溶媒量に対して硫酸含有量は、0.1～5 重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは 0.1～1.0 重量%の範囲であり、最も好ましくは 0.1～0.5 重量%の範囲である。

#### 【0063】

従って、化合物（10）または化合物（11）から水酸基含有シルセスキオキサンを製造する方法として、クロロホルム／メタノール／硫酸混合溶媒系による

エステル交換反応が最も好ましいが、これに限定されるものではない。こうして得られた水酸基含有シルセスキオキサン化合物は、前記の再結晶操作による精製法や有機溶媒による不純物の抽出法の利用により精製される。

#### 【0 0 6 4】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0 0 6 5】

##### 実施例 1

##### <フェニルシルセスキオキサン（化合物 A）の合成>

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 2 リットルのセパラブル 4 つ口フラスコに、氷水（6 4 0 . 7 g）、トルエン（2 0 0 g）を仕込み、撹拌羽根により撹拌し、フラスコ内を 0℃に冷却した。次いでフェニルトリクロロシラン（2 1 1 . 5 g）、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したトルエン（1 3 0 g）の混合溶液を、フラスコ内の温度が 2℃を超えない程度に 1 時間掛けて滴下した。次いで室温で 3 0 分間撹拌した後、純水で水洗し、加熱減圧留去して 1 2 . 0 . 7 g の化合物 A を得た。化合物 A は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC 法）で分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が約 3 1 0 0 の固体であった。

#### 【0 0 6 6】

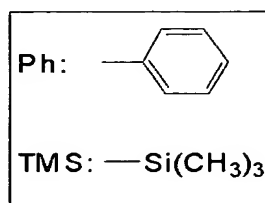
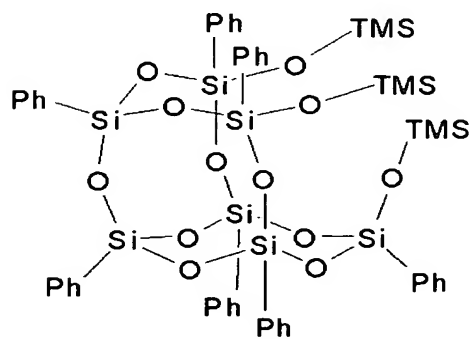
##### <ナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物 B）の合成>

環流冷却器、温度計を取り付けた 5 0 0 m l - 4 つ口フラスコに、化合物 A （1 2 . 9 g）、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したテトラヒドロフラン（2 5 0 m l）、水酸化ナトリウム（4 . 0 g）を仕込み、回転子を投入し 6 7℃で加熱環流した。約 4 時間後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま 1 時間環流を続けて反応を終了させた。析出した固体をテトラヒドロフランで洗浄し、濾過、真空乾燥して 1 0 . 1 g の化合物 B を得た。

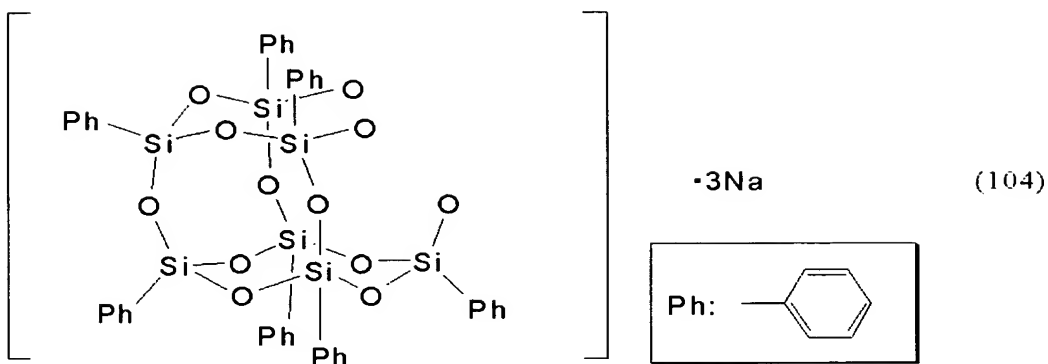
#### 【0 0 6 7】

##### <化合物 B へのトリメチルシリル基の導入>

環流冷却器を取り付けた 200 ml の 4 つ口フラスコに、化合物 B (2.0 g)、トルエン (100 g)、トリエチルアミン (1.7 g)、トリメチルクロロシラン (1.4 g) と回転子を投入し、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥して 2.1 g の化合物 C を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析及び IR 分析により化合物 C の構造解析を行った。その結果を図 1～図 5 に示した。図 1 に示した  $^1\text{H-NMR}$  チャート、図 2 に示した  $^{13}\text{C-NMR}$  チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が 7 : 3 の積分比で存在することが確認された。図 3 に示した  $^{29}\text{Si-NMR}$  から、トリメチルシリル基に由来する 11.547 ppm、フェニル基を有し T 構造に由来する -77.574 ppm、-78.137 ppm、-78.424 ppm (いずれもテトラメチルシランを基準) のピークが 1 : 3 : 3 の比で 3 種類存在することが確認された。図 4 に示した質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式 (103) に示す構造体の理論分子量と一致した。図 5 に示した IR 分析スペクトルの測定結果から、1430, 1590  $\text{cm}^{-1}$  に Si-Ph の変角振動、1960～1760  $\text{cm}^{-1}$  に置換ベンゼン環の倍振動、1200～950  $\text{cm}^{-1}$  に Si-O-Si の伸縮振動、1250  $\text{cm}^{-1}$  に Si-CH<sub>3</sub> の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物 (化合物 C) が式 (103) で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物 (化合物 B) は式 (104) で表される構造を有していることがわかった。



(103)



## 【0068】

＜アセトキシエチルーT<sub>8</sub>-フェニルシルセスキオキサン（化合物D）の合成＞

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた500ml-四つ口フラスコに、化合物B（10g）及びテトラヒドロフラン（200ml）を導入した。次いで化合物B／テトラヒドロフラン溶液にアセトキシエチルトリクロロシラン（3.3g、化合物Bに対して1.5当量）を速やかに加え、室温下で2時間攪拌させた。その後、反応液をヘキサン（1000g）に投入した。析出した固体成分を吸引濾過により回収し、トルエン（90g）に再溶解させた後、水（330ml）により有機層を洗浄した。水洗を3回行った後、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウム（5g）にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、得られた固体成分にエタノール（90g）を加え、室温条件下、攪拌に付した。さらに加圧濾過装置を用いて、固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥（80℃、3時間）に付し、白色の固体（化合物D）を得た（6.88g、収率：65.9%）。

化合物DのGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、<sup>1</sup>H-、<sup>13</sup>C-及び<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、化合物Dが式（105）で表される構造を有していることがわかった。

## 【0069】

IR (KBr法) :  $\nu$  = 1740 (C=O), 1430 (Si-Ph), 1240 (C-O), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1000 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

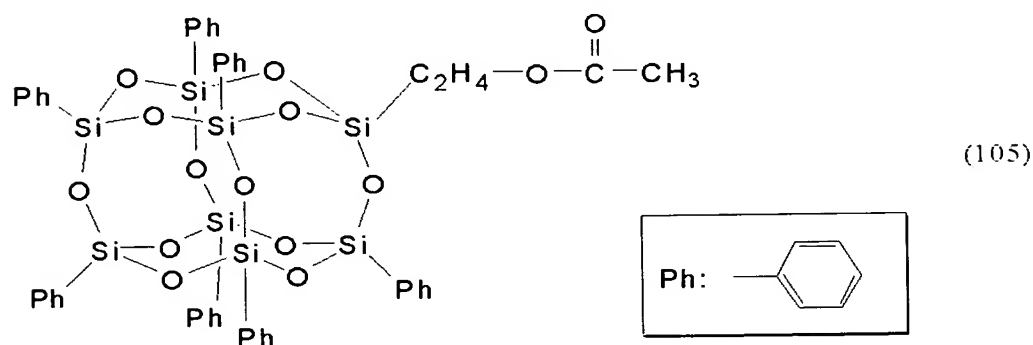
<sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS 標準:  $\delta$  = 0.0 ppm): 7.82~7.72, 7.46~7.31 (m, 35H, P

h-Si), 4.32~4.28 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-(C=O)-), 1.37~1.33 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-Si)

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 171.15 (C=O), 134.4~134.3, 131.1~131.0, 130.2, 128.12 (Ph-Si), 60.6 (-O-CH<sub>2</sub>-), 20.8 (CH<sub>3</sub>-(C=O)-), 13.2 (-CH<sub>2</sub>-Si)

<sup>29</sup>Si NMR (79MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): -67.97 (-CH<sub>2</sub>-SiO<sub>1.5</sub>), -78.36, -8.67 (Ph-SiO<sub>1.5</sub>)

【0070】



【0071】

## 実施例 2

＜ヒドロキシエチルーT<sub>8</sub>-フェニルシルセスキオキサン（化合物E）の合成＞

攪拌子を備えた500mL-なす型フラスコに、化合物D（2.58g）を導入し、メタノール（174.7ml）、クロロホルム（174.3ml）及び硫酸（36N、0.7ml）の混合溶液（300ml）を導入し、室温条件下、72時間攪拌させた。次いでロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物を酢酸エチル（500ml）に再溶解させた。その後、分液ロートにて水（500ml）による有機層の洗浄を行ない、さらに無水硫酸マグネシウム（5g）にて乾燥を行った。フィルター濾過による固-液分離を行った後、有機層をロータリーエバポレータにて濃縮、乾燥に付し、白色の固体を得た（2.37g、収率：91.7%）。その白色の固体（1.09g）をトルエンで再結晶にし、トルエンを減圧留去し、白色の固体（化合物E）を得た（0.48g、収率：43.7%）。

化合物EのGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、及び $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、化合物Eが式(106)で表される構造を有していることがわかった。

## 【0072】

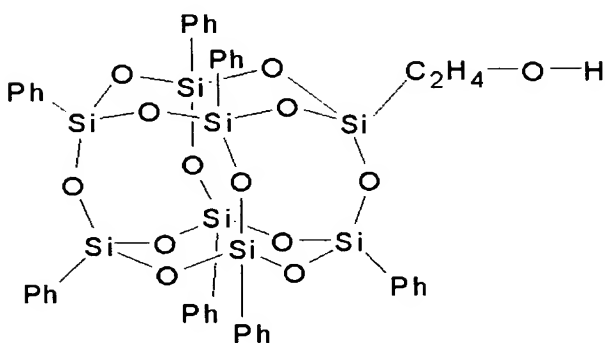
IR (KBr法):  $\nu = 3600\sim 3200$  (OH),  $1420$  (Si-Ph),  $1135\sim 1090$  (Si-Ph),  $1090\sim 1000$  (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $7.82\sim 7.72$ ,  $7.46\sim 7.31$  (m, 35H, Ph-Si),  $3.85\sim 3.87$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ),  $1.42\sim 1.62$  (broad, 1H, -OH),  $1.26\sim 1.31$  (t, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$ )

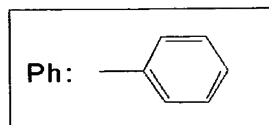
$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $134.5\sim 134.1$ ,  $131.1\sim 131.0$ ,  $130.3$ ,  $128.11\sim 127.9$  (Ph-Si),  $58.6$  ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $17.5$  (Si- $\text{CH}_2\text{-}$ )

$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $-67.31$  ( $-\text{CH}_2\text{-SiO}_{1.5}$ ),  $-78.42$ ,  $-88.79$  (Ph-Si $\text{O}_{1.5}$ )

## 【0073】



(106)



## 【0074】

## 実施例 3

<ヒドロキシエチル- $\text{T}_8$ -フェニルシルセスキオキサン (化合物E) の合成>

化合物D (0.1 g)、メタノール (66.6 ml)、クロロホルム (100 ml) 及び硫酸 (36 N、0.3 ml) の条件に変えた以外は実施例2に準拠して反応を行い、白色の固体を得た (0.09 g、収率: 94.7%)。下記に示

すIR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、化合物Eが式(106)で表される構造を有していることがわかった。

【0075】

IR (KBr法):  $\nu = 3600\sim 3200$  (OH), 1420 (Si-Ph), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1000 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm): 7.82~7.72, 7.46~7.31 (m, 35H, Ph-Si), 3.85~3.87 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 1.42~1.62 (broad, 1H,  $-\text{OH}$ ), 1.26~1.31 (t, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm): 134.5~134.1, 131.1~131.0, 130.3, 128.11~127.9 (Ph-Si), 58.6 ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 17.5 (Si- $\text{CH}_2\text{-}$ )

$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm): -67.31 ( $-\text{CH}_2\text{-SiO}_{1.5}$ ), -78.42, -78.79 (Ph-SiO<sub>1.5</sub>)

【0076】

実施例 4

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物Dのエステル交換反応>

化合物D (0.1 g)、エタノール (83.3 ml), クロロホルム (83.3 ml) 及び硫酸 (36 N、0.3 ml) の条件に変えた以外は実施例2に準拠して反応を行い、白色の固体を得た (0.064 g、収率: 67.4%)。IR測定を行った結果、 $1740\text{ cm}^{-1}$  にアセトキシ基の存在に基づくカルボニルの吸収が観測された。 $^1\text{H}$ -NMRの結果から、化合物Eと化合物Dとの混合物 (化合物E含有量: 66.3 mol%) であることがわかった。

【0077】

実施例 5

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物Dのエステル交換反応>

化合物D (0.1 g)、エタノール (66.6 ml), クロロホルム (100 ml)、硫酸 (36 N、0.3 ml) 及び反応時間: 96時間の条件に変えた以外は実施例2に準拠して反応を行い、白色の固体を得た (0.078 g、収率:



82.1%)。IR測定を行った結果、 $1740\text{ cm}^{-1}$  にアセトキシ基の存在に基づくカルボニルの吸収が観測された。 $^1\text{H-NMR}$ の結果から、化合物Eと化合物Dとの混合物（化合物E含有量：90.1mol%）であることが分かった。

### 【0078】

#### 実施例6

<アセトキシプロピル- $\gamma$ -フェニルシルセスキオキサン（化合物F）の合成>

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた500ml-四つ口フラスコに、化合物B（10g）、トリエチルアミン（1.5g）及びテトラヒドロフラン（200ml）を導入した。次いで化合物A-1／トリエチルアミン／テトラヒドロフラン溶液にアセトキシプロピルトリクロロシラン（3.5g、化合物A-1に対して1.5当量）を速やかに加え、室温下で2時間攪拌させた。その後、反応液をヘキサン（1000g）に投入した。析出した固体成分を吸引濾過により回収し、トルエン（90g）に再溶解させた後、水（330ml）により有機層を洗浄した。水洗を3回行った後、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウム（5g）にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、得られた固体成分にエタノール（90g）を加え、室温条件下、攪拌に付した。さらに加圧濾過装置を用いて、固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥（80℃、3時間）に付し、白色の固体（化合物F）を得た（7.15g、収率：67.6%）。

化合物FのGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ の結果から、化合物Fが式（107）で表される構造を有していることがわかった。

### 【0079】

IR (KBr法) :  $\nu = 1740\text{ (C=O)}$ ,  $1430\text{ (Si-Ph)}$ ,  $1240\text{ (C-O)}$ ,  $1135\sim 1090\text{ (Si-Ph)}$ ,  $1090\sim 1000\text{ (Si-O-Si)}\text{ cm}^{-1}$

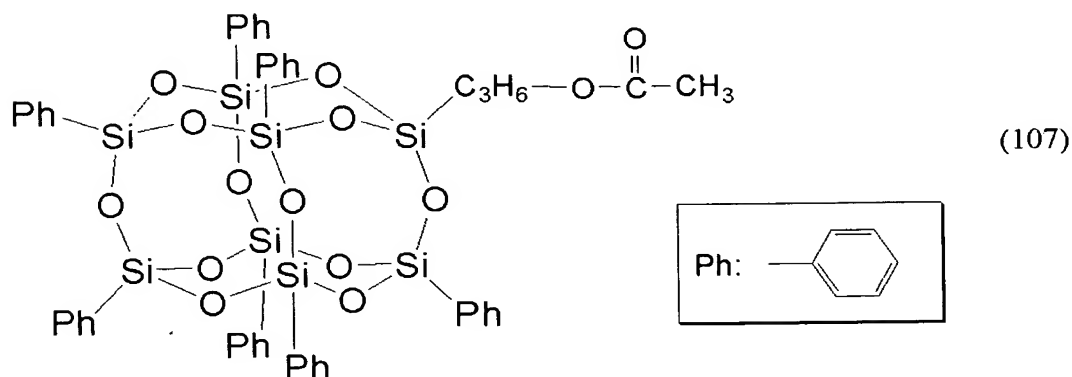
$^1\text{H NMR}$  (400MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0\text{ ppm}$ ): 7.82-7.72, 7.46-7.31 (m, 35H, [P

h]-Si), 4.07-4.04 (t, 2H, -O-[CH<sub>2</sub>]-), 1.94 (s, 3H, [CH<sub>3</sub>](C=O)-), 1.84-1.88 (tt, 2H, -CH<sub>2</sub>-[CH<sub>2</sub>]-CH<sub>2</sub>-), 1.37-1.33 (t, 2H, -[CH<sub>2</sub>]-Si)

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 171.10 (C=O), 134.4-134.3, 131.1-131.0, 130.2, 128.12 (Ph-Si), 66.2 (-O-CH<sub>2</sub>-), 22.2 (-CH<sub>2</sub>-[CH<sub>2</sub>]-CH<sub>2</sub>-), 20.9 ([CH<sub>3</sub>](C=O)-), 8.26 (-[CH<sub>2</sub>]-Si)

<sup>29</sup>Si NMR (79MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): -65.30 (-CH<sub>2</sub>-SiO<sub>1.5</sub>), -78.26, -78.62 (Ph-SiO<sub>1.5</sub>)

【0080】



【0081】

#### 実施例 7

<ヒドロキシプロピル-T<sub>8</sub>-フェニルシルセスキオキサン (化合物G) の合成>

攪拌子を備えた500mL-なす型フラスコに、化合物F (2.5g) を導入し、メタノール (208.3ml)、クロロホルム (208.3ml) 及び硫酸 (36N、0.75ml) の混合溶液 (417.4ml) を導入し、室温条件下、72時間攪拌させた。次いでロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物を酢酸エチル (500ml) に再溶解させた。その後、分液ロートにて水 (500ml) による有機層の洗浄を行ない、さらに無水硫酸マグネシウム (5.0g) にて乾燥を行った。フィルター濾過による固-液分離を行った後、有機層をロータリーエバポレータにて濃縮、乾燥に付し、白色の固体を得た (2.35g、収率: 97.9%)。その白色の固体をエタノール洗浄に付し、吸引濾過により白色の

固体(化合物G)を得た(1.26g、収率:52.5%)。

化合物GのGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, 及び $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、化合物Gが式(108)で表される構造を有していることがわかった。

【0082】

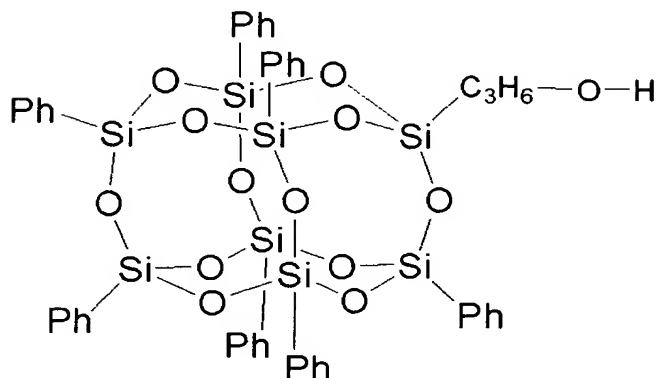
IR (KBr法):  $\nu = 3600\sim 3200$  (OH),  $1420$  (Si-Ph),  $1135\sim 1090$  (Si-Ph),  $1090\sim 1000$  (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $7.82\sim 7.72$ ,  $7.48\sim 7.32$  (m, 35H, [Ph]-Si),  $3.62\sim 3.57$  (t, 2H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-$ ),  $1.2$  (broad, 1H,  $-\text{[OH]}$ ),  $1.78\sim 1.74$  (tt, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ),  $0.90\sim 0.86$  (t, 2H, Si- $[\text{CH}_2]-$ )

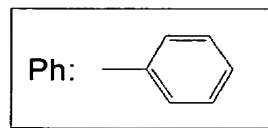
$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $134.5\sim 134.4$ ,  $131.1\sim 131.0$ ,  $130.6\sim 130.4$ ,  $128.2\sim 128.1$  ([Ph]-Si),  $65.0$  ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ),  $26.1$  ( $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ),  $7.9$  (Si- $[\text{CH}_2]-$ )

$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz, TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $-65.08$  ( $-\text{CH}_2-\text{SiO}_{1.5}$ ),  $-78.55$ ,  $-78.94$  (Ph-Si $\text{O}_{1.5}$ )

【0083】



(108)



【0084】

【発明の効果】

本発明により、水酸基含有シルセスキオキサンを容易に製造することができる

。この水酸基含有シルセスキオキサンは、各種のシルセスキオキサンを誘導するための前駆体として極めて有用である。またこのシルセスキオキサン化合物は、水酸基を有することから T<sub>8</sub>-シルセスキオキサン化合物の各種有機溶媒に対する溶解性を改善するだけでなく、有機-無機複合材料調製時における、樹脂相溶性の改善効果も期待できる。すなわち、本発明で得られる水酸基含有 T<sub>8</sub>-シルセスキオキサン化合物は、各種のシルセスキオキサンを誘導するための前駆体として極めて有用であるだけでなく、樹脂改質剤としても有用であると考えられる。

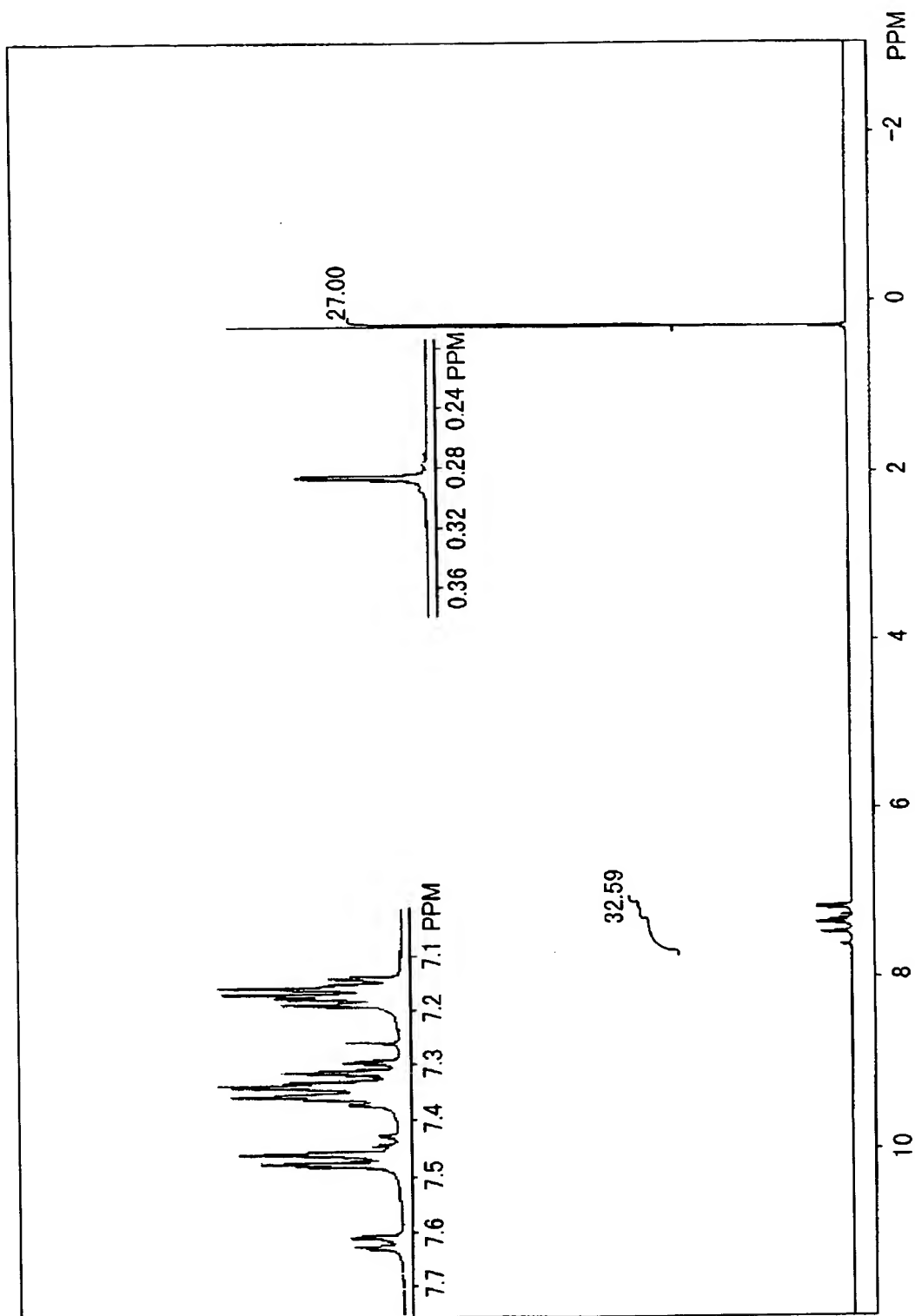
【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 実施例 1 で得られた化合物 (103) の <sup>1</sup>H-NMR チャート。
- 【図 2】 化合物 (103) の <sup>13</sup>C-NMR チャート。
- 【図 3】 化合物 (103) の <sup>29</sup>Si-NMR チャート。
- 【図 4】 化合物 (103) の質量分析スペクトルチャート。
- 【図 5】 化合物 (103) の IR 分析スペクトルチャート。

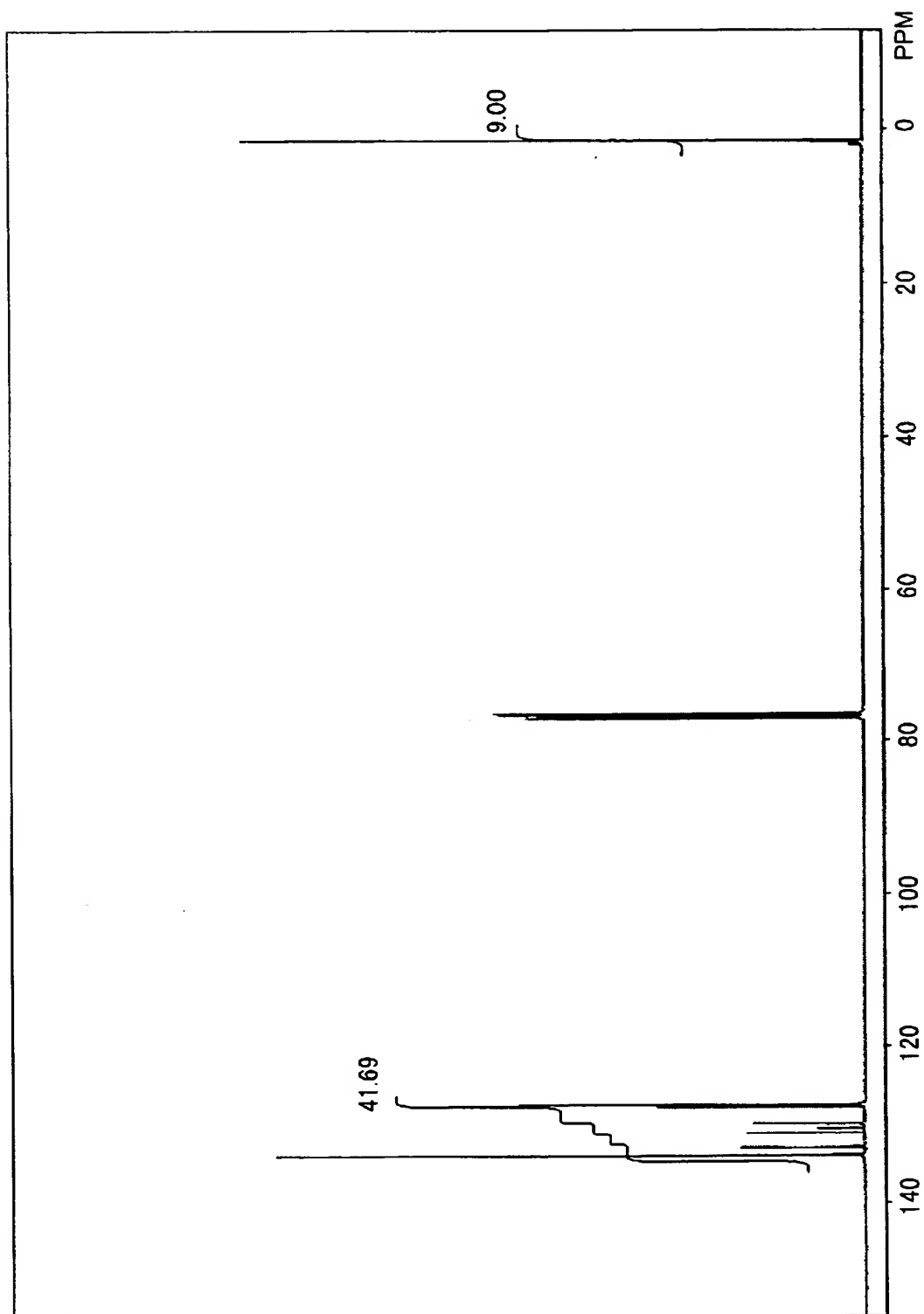
【書類名】

図面

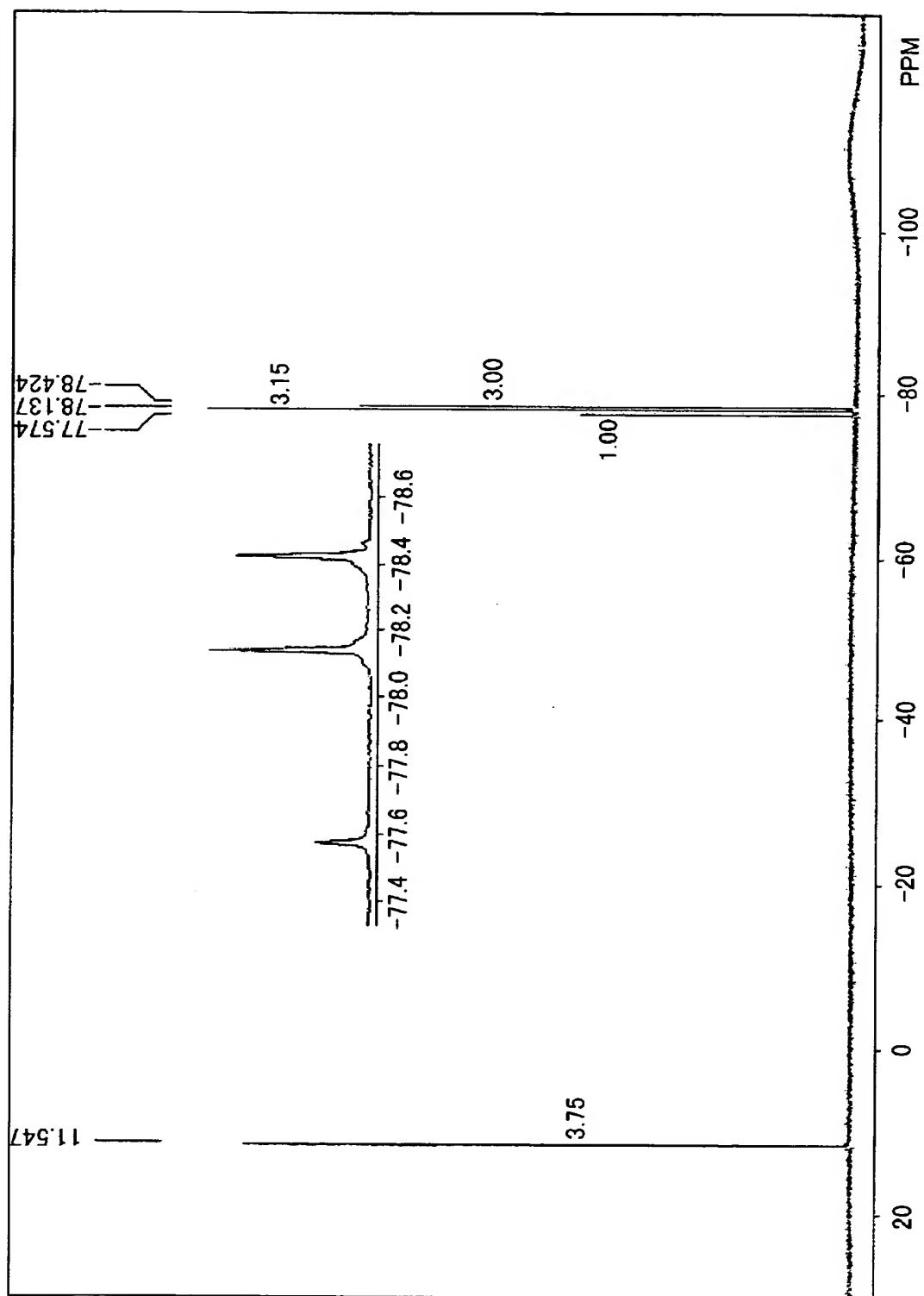
【図 1】



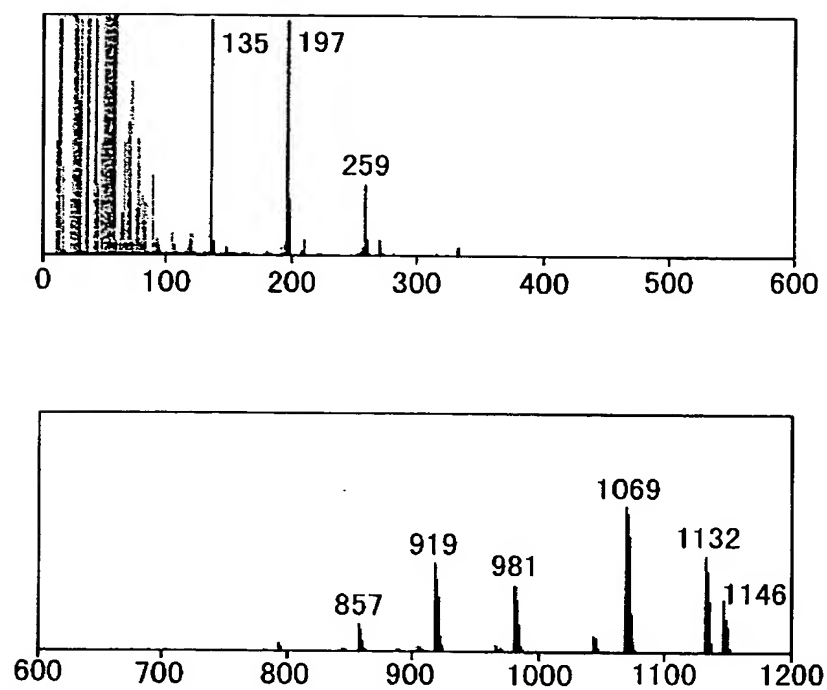
【図 2】



【図 3】

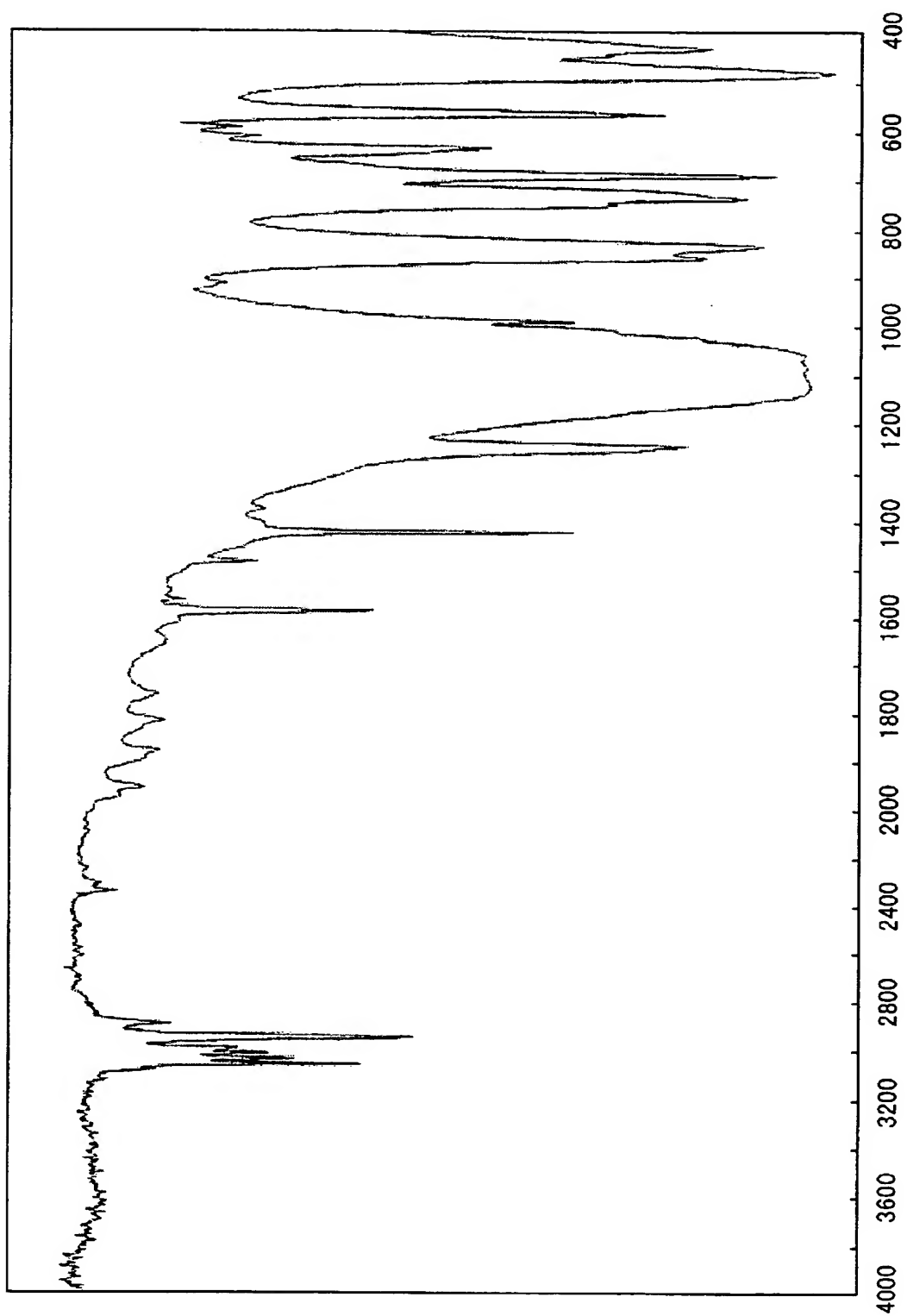


【図 4】





【図 5】

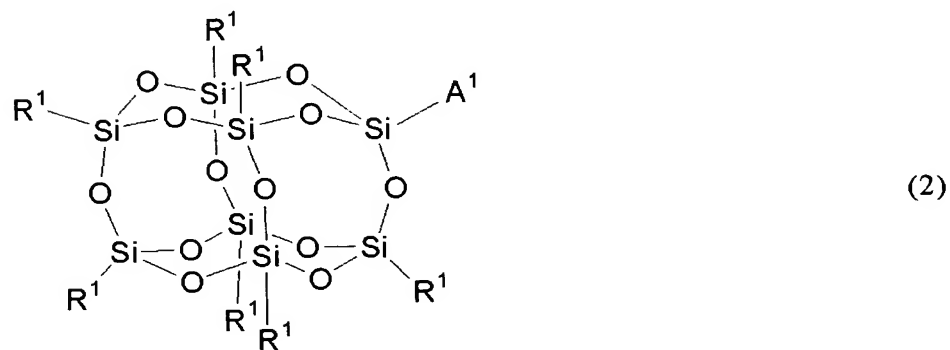
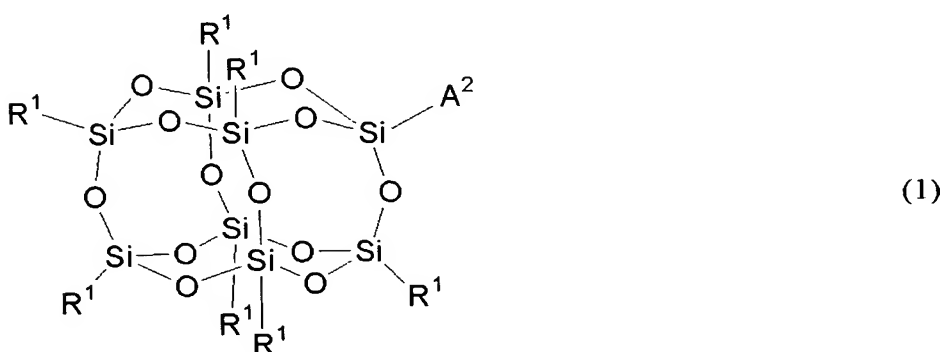


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エステル系有機官能基を有する新規なケイ素化合物を提供し、これを出発原料とする水酸基含有 T<sub>8</sub>-シルセスキオキサン化合物の新規な製造方法を提供すること。

【解決手段】 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法による。



式(1)において、7個のR<sup>1</sup>は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、A<sup>2</sup>は末端に水酸基を有する有機基である。式(2)においてR<sup>1</sup>は式(1)のR<sup>1</sup>と同一であり、A<sup>1</sup>はアシルオキシ基を有する有機基である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 3 1 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 7 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 3 2 号

氏 名

チッソ株式会社